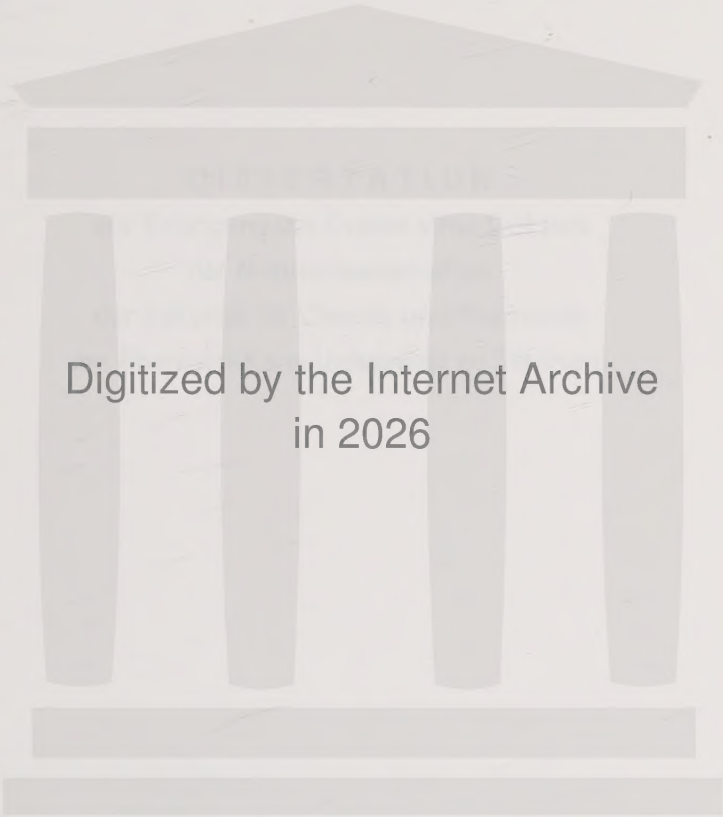
# Zur Kenntnis 1,n-alkandiylverbrückter Zinn-Übergangsmetall-Komplexe
# Darstellung und Koordination neuer Stannandithio-carbonsäureester

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Reinhard Tischer
aus Blaubeuren

1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0041

# Zur Kenntnis 1,n-alkandiylverbrückter Zinn-Übergangsmetall-Komplexe
# Darstellung und Koordination neuer Stannandithio-carbonsäureester

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
**Reinhard Tischer**
aus Blaubeuren

1986

| | |
|---|---|
| Tag der mündlichen Prüfung: | 25. Juli 1986 |
| Dekan: | Prof. Dr. K.-A. Kovar |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. U. Kunze |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. J. Strähle |

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. U. Kunze
angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Udo Kunze
möchte ich für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen sehr herzlich danken.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn W. Schober, Herrn H.-J. Wurmstich, Frau A. Schauß, Frau M. Engel, Herrn G. Farag, Herrn P. Wegner sowie Herrn Prof. Dr. E. Lindner, Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz und ihren Mitarbeitern
danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Den Angestellten des Instituts für Organische Chemie, Herrn H. Bartholomä, Herrn R. Müller, Herrn B. Maier, Frau H. Clemment und Herrn R. Bretthauer danke ich für die zahlreichen spektroskopischen Messungen.

Für die Aufnahme von Kernresonanzspektren danke ich meinen Kollegen Dr. H. Mayer, Frau Dr. P. Neese, Herrn Dipl. Chem. M. Stängle und Frau M. Engel.

Herrn Dr. B. Mathiasch, Universität Mainz, danke ich für die Aufnahme der $^{119}$Sn-NMR-Spektren.

Herrn Dr. W. Hiller schulde ich besonderen Dank für die Röntgenstrukturanalysen.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Kollegen, die mich im Verlaufe der letzten Jahre begleitet haben.

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S


| | | Seite |
|---|---|---|
| | EINLEITUNG..... | 1 |
| | ALLGEMEINER TEIL..... | 7 |
| 1. | Triphenylstannylalkyl-Übergangsmetall-Komplexe | 7 |
| 1.1. | Triphenylstannylmethyl-Übergangsmetall-Komplexe..... | 7 |
| 1.1.1. | Versuche zur Darstellung μ-methylenverbrückter Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe aus Metallcarbonylhalogeniden..... | 8 |
| 1.1.2. | Versuche zur Darstellung μ-methylenverbrückter Zinn-Übergangsmetallverbindungen aus Natriumcarbonylmetallaten..... | 9 |
| 1.2. | Triphenylstannylpropyl-Übergangsmetall-Komplexe..... | 11 |
| 1.2.1. | Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-pentacarbonylmangan..... | 11 |
| 1.2.2. | Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropylpentacarbonylmangan; Hydrostannierungsreaktion mit $\eta^1$-Allyl-pentacarbonylmangan..... | 12 |
| 1.2.3. | Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-(cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdän.. | 13 |
| 1.2.4. | Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-tetrakis(triphenylphosphit)cobalt..... | 14 |
| 1.2.5. | Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-(cyclopentadienyl)dicarbonyleisen..... | 15 |
| 1.3. | Zusammenfassung der Ergebnisse..... | 16 |

2. Triphenylstannandithiocarbonsäureester und stannylsubstituierte Dithioester..... 19
2.1. Additions- und Komplexierungsreaktionen von Kohlenstoffdisulfid..... 19
2.2. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid..... 20
2.3. Darstellung und Eigenschaften neuer Triphenylstannandithiocarbonsäureester..... 22
2.3.1. Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat..... 22
2.3.2. Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat..... 23
2.3.3. Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat..... 23
2.4. Spektroskopische Ergebnisse..... 24
2.4.1. IR-Spektren..... 24
2.4.2. Raman-Spektren..... 25
2.4.3. $^{1}H$-NMR-Spektren..... 27
2.4.4. $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren..... 28
2.4.5. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren..... 30
2.4.6. Elektronenspektren..... 33
2.4.7. Massenspektren..... 33
2.5. Kristallstruktur von Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat..... 35
2.6. Kristallstruktur von Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat..... 38
3. Versuche zur Homologisierung der Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylate..... 39

3.1. 3-Triphenylstannylpropandithiocarbonsäure-methylester..... 40
3.1.1. IR-Spektrum..... 41
3.1.2. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren..... 43
3.1.3. Elektronenspektrum..... 46
3.1.4. Massenspektrum..... 47
4. Koordination der Triphenylstannandithiocarbonsäureester an Metallhexacarbonyle..... 48
4.1. Darstellung und Eigenschaften der Triphenylstannandithioester-Komplexe..... 48
4.2. Spektroskopische Ergebnisse..... 53
4.2.1. IR- und Ramanspektren..... 53
4.2.2. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren..... 54
4.2.3. Massenspektren..... 55
4.2.4. Elektronenspektren..... 61
4.3. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram..... 62
5. Koordinationsverhalten von Methyl-(3-triphenylstannyl)propandithiocarboxylat..... 66
5.1. Darstellung und Eigenschaften des $W(CO)_5$-Komplexes..... 66
5.2. Spektroskopische Ergebnisse..... 66
5.2.1. IR-Spektren..... 66
5.2.2. $^{1}H$- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren..... 67
6. Reaktionsverhalten von Triphenylstannandithiocarboxylaten gegenüber elektronenreichen Alkinen..... 70

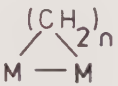
EXPERIMENTELLER TEIL..... 73
1. Allgemeine Vorbemerkungen..... 73
1.1. Arbeitsmethodik..... 73
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen..... 73
1.3. Bemerkungen zu den Analysen..... 74
1.4. Bemerkungen zu den Messungen..... 74
2. Versuche zur Darstellung der Triphenylstannyl-alkyl-Übergangsmetall-Komplexe..... 75
2.1. Darstellung der Carbonylmetallate..... 75
2.1.1. Reduktion mit Natriummetall..... 75
2.1.2. Reduktion mit Natriumamalgam..... 75
2.1.3. Reduktion mit Natrium-Kalium-Legierung..... 76
3. Darstellung der Triphenylstannandithiocarboxylate..... 76
3.1. Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3b) und Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3d)..... 76
3.2. Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3c)..... 77
4. (3-Triphenylstannyl)propandithiocarbonsäuremethylester (4)..... 78
5. Komplexbildung der Triphenylstannandithiocarbonsäureester mit Metallhexacarbonylen..... 79
5.1. Pentacarbonyl(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (5)..... 79
5.2. Pentacarbonyl(benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (6)..... 80

5.3. Pentacarbonyl(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)chrom (7)..... 80
5.4. Pentacarbonyl(benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)chrom (8)..... 81
5.5. Pentacarbonyl(triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (9)..... 81
6. Pentacarbonyl(methyl-(3-triphenylstannyl)propandithiocarboxylat)wolfram (10)..... 81
7. Röntgenstrukturanalysen..... 83
7.1. Kristallstruktur von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b)..... 83
7.2. Kristallstruktur von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6) 84
LITERATURVERZEICHNIS..... 85
ZUSAMMENFASSUNG..... 93

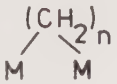
# E I N L E I T U N G

μ-Methylen- und μ-polymethylenverbrückte Übergangsmetallkomplexe sind von großem Interesse für die metallorganische Chemie, da viele ihrer Problemstellungen dem Bemühen entspringen, wichtige Schritte der katalytischen Prozesse verstehen zu lernen.

Obwohl in den letzten Jahren eine Vielzahl von Komplexen mit einer Methylenbrücke veröffentlicht wurde[1,2], gibt es immer noch recht wenige Vertreter mit einer Alkandiyl-Gruppe, die zwei Metallatome verknüpft. Hierbei sind zwei Brückenfunktionen möglich, mit (A) oder ohne (B) Metall-Metall-Bindung.

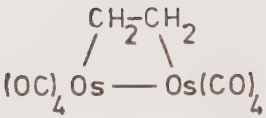



(A)



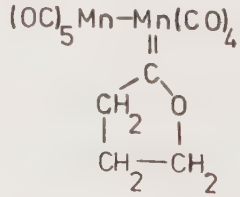

(B)

Vertreter des Komplextyps (A) sind sicherlich gute Modellsubstanzen, um das Kettenwachstum der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Tropsch-Synthese zu erklären. So konnte Pettit[3] zeigen, daß bei der Reaktion von Octacarbonyl-μ-methylendieisen mit Ethylen Propen entsteht, und zwar in Ausbeuten größer als 90 %. Vor kurzem wurde über die Darstellung von (μ-1,2-Ethylen)octacarbonyldiosmium, das als Dimetallacyclobutan aufgefaßt werden kann, berichtet[4].

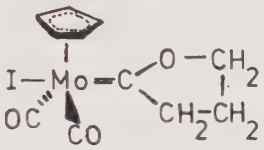


Übergangsmetallkomplexe vom Typ ( B ), also ohne Metall-Metall-Bindung, sind weit weniger zahlreich in der Literatur beschrieben. Zweikernige Eisenkomplexe mit einer Polymethylenbrücke sind durch Umsetzung von α,ω-Dibromalkanen mit Natrium-(cyclopentadienyl)dicarbonylferrat zugänglich[5-7]. Rutheniumkomplexe vom Typ $\mu$-$(CH_2)_n(CpRu(CO)_2)_2$ (n = 1-4)[8] sind auf diesem Wege ebenfalls darstellbar, wobei für n = 1 eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. Zweikernige orthophenanthrolinstabilisierte Pt(IV)-Komplexe konnten ebenfalls synthetisiert werden[9].

Werden Carbonylmetallat-Anionen geringerer Nucleophilie eingesetzt, so erhält man unterschiedliche Produkte. King[10] formuliert als Produkt der Reaktion von Pentacarbonylmanganat mit 1,3-Dibrompropan $\mu$-Propylen-bis(pentacarbonylmangan), doch Casey[11] konnte zeigen, daß unter Alkylgruppenverschiebung über eine Acylzwischenstufe ein cyclischer Carbenkomplex mit Mangan-Mangan-Bindung entstanden ist.



Bailey[12,13] erhielt bei der Umsetzung von 1,3-Diiodpropan mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat ebenfalls einen Carbenkomplex.



Einen anderen Zugang zu μ-1,2-Ethandiyl-bis(metall)-Komplexen[14] bietet die Umsetzung von Carbonylmetall-Anionen mit kationischen Ethylenkomplexen. Von Ethylen-bis(pentacarbonylrhenium) wurde eine Tieftemperatur-Kristallstrukturbestimmung durchgeführt[15].

Die Zahl der bisher synthetisierten organoverbrückten Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Verbindungen ist noch geringer, sieht man einmal von den Siliziumverbindungen ab. Die entsprechenden element-disubstituierten Derivate, z.B. $R_3Sn-(CH_2)_n-SnR_3$ sind dagegen sehr wohl bekannt[16-19]. Stannylalkyl-Übergangsmetall-Komplexe wurden erstmals 1970 erwähnt, als Lappert[20] die Synthese von $Me_3SnCH_2Fe(CO)_2Cp$ veröffentlichte. In dieser Mitteilung befaßte er sich mit dem Aufbau von Komplexen des Typs $L_nMCH_2M'Me_3$ mit $L_nM$ = $CpMo(CO)_3$, $CpW(CO)_3$, $CpFe(CO)_2$ und M' = Si, Sn. Leider sind bis jetzt für den einzigen dargestellten Zinn-Vertreter keinerlei Daten, außer der Farbe und dem Schmelzpunkt, publiziert worden.

Ein Teil dieser Arbeit beschreibt Versuche, solche alkylverbrückten Zinn-Übergangsmetall-Verbindungen darzustellen und zu charakterisieren.

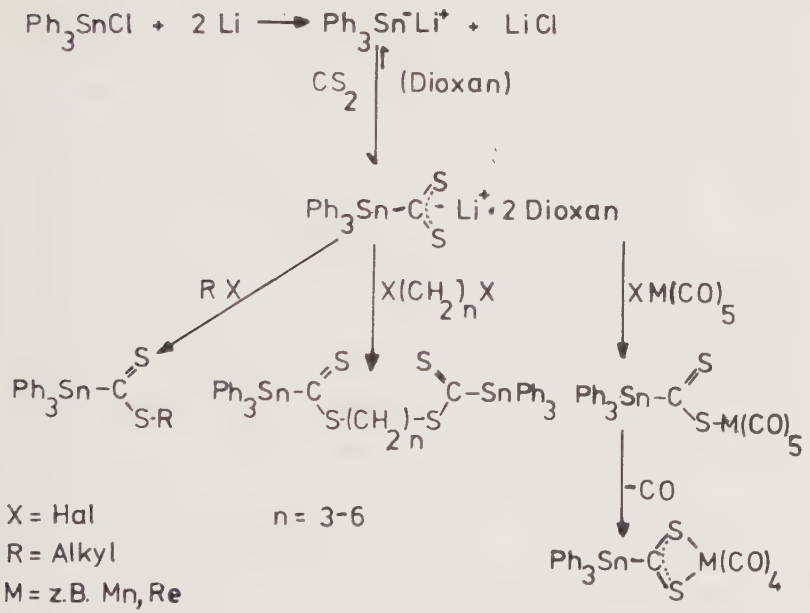
Der Hauptteil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Reaktionsverhalten von Triorganozinnalkali-Derivaten gegen Kohlenstoffdisulfid. Hierbei soll versucht werden, $CS_2$-verbrückte Dizinnverbindungen und Zinn-Übergangsmetall-Komplexe zu synthetisieren. Bei früheren Versuchen erfolgte hauptsächlich die Bildung des thermodynamisch stabilen Distannans und Reduktion des Heteroallens bzw. des Schwefeldioxids[21].

Auch der Versuch von Ellis et al.[22], Triphenylstannyllithium an $CS_2$ zu addieren und das entstandene Stannandithiocarboxylat-Anion mit $CpFe(CO)_2I$ zu stabilisieren, führte nur zur Bildung von Hexaphenyldizinn. Die Autoren konnten die nucleophile Addition von Carbonylmetallat-Anionen an Kohlenstoffdisulfid durchführen und anschließend das Addukt mit Triphenylzinnchlorid abfangen. Dabei wurde ein Produkt mit Sn-S-Bindung erhalten.

Kunze und Bolz[23-27] gelang dann die nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an $CS_2$ unter Knüpfung einer Sn-C-Bindung. Werden diese Alkalisalze der Triphenylstannandithiocarbonsäure analog der Methode von Kramolowsky[28] mit Dioxan stabilisiert, so können sie als luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isoliert werden[29]. Sie reagieren mit Carbonylmetallhalogeniden unter Bildung von zinnsubstituierten Dithiocarboxylato-S- und Dithiocarboxylato-S,S-Komplexen[30,31]. Ein weiterer Komplextyp konnte durch Reaktion von photochemisch aktivierten Metallcarbonylen mit dem neu-

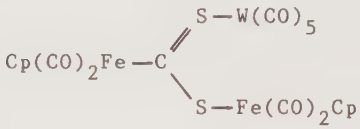
tralen Dithioestern erhalten werden[26]. In Schema 1 werden die nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an $CS_2$ und einige der Folgereaktionen gezeigt. Eine Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Stannandithiocarboxylate wurde 1985 veröffentlicht[32].

Schema 1. Nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Kohlenstoffdisulfid und Folgereaktionen




Die von Busetto[33] dargestellten Ferriodithioester $CpFe(CO)_2C(S)SR$ zeigen ein ganz ähnliches Koordinationsverhalten. Es gelang, die Struktur eines dreifach metallsub-

stituierten Dithiocarboxylat-Komplexes aufzuklären, in der die $CS_2$-Gruppe als $\mu_3$-Brücke fungiert[34].



Aufgrund der spektroskopischen Daten wurde eine ähnliche $\eta^1$-Koordination über den Thion-Schwefel auch für die Stannandithioester-Komplexe angenommen[26]. Dieser Bindungstyp sollte durch eine Strukturbestimmung gesichert werden. Weiterhin sollten die bei der Röntgenstrukturanalyse des Methyl-triphenylstannandithiocarboxylats aufgeworfenen Fragen geklärt werden. Der Methylester kristallisiert überraschenderweise in der identischen Raumgruppe ($P\bar{4}2_1c$) wie Tetraphenylzinn mit nahezu identischen Zellkonstanten[25]. Es traten jedoch Fehlordnungsprobleme auf, die die exakte Bestimmung der Molekülgeometrie verhinderten. Wegen der besonderen Bedeutung als Prototyp einer neuen Verbindungsklasse wurde die Strukturbestimmung an Hand des analogen Benzylesters wiederholt.

# A L L G E M E I N E R  T E I L

## 1. Triphenylstannylalkyl-Übergangsmetall-Komplexe

### 1.1. Triphenylstannylmethyl-Übergangsmetall-Komplexe

Zur Darstellung der μ-methylenverbrückten Zinn-Übergangsmetall-Komplexe bieten sich zwei Reaktionswege an, wobei jeweils unter Alkalihalogenid-Abspaltung das gewünschte Produkt gebildet werden sollte:

$$R_3SnCH_2Li + XML_n \xrightarrow[-LiX]{} R_3SnCH_2ML_n \qquad (1)$$

$$R_3SnCH_2I + Na(ML_n) \xrightarrow[-NaI]{} R_3SnCH_2ML_n \qquad (2)$$

X = Hal, R = Alkyl, Phenyl

$ML_n$ = Metallcarbonylrest

Reaktionsweg (2) hatte schon Lappert[20] angewandt, doch wurde der entstehende Komplex nur unzureichend charakterisiert (Farbe, Schmelzpunkt). Deshalb wurden beide Synthesemethoden auf ihre Anwendbarkeit zur Darstellung dieser Verbindungsklasse untersucht.

### 1.1.1. Versuche zur Darstellung μ-methylenverbrückter Organozinn-Übergangsmetall-Komplexe aus Metallcarbonylhalogeniden

Wie schon in der Diplomarbeit gezeigt wurde[35], führt die Umsetzung von Triphenylstannylmethyl-lithium[36] mit Carbonylmetallhalogeniden nicht zu den gewünschten μ-methylenverbrückten Zinn-Übergangsmetall-Verbindungen:

$$Ph_3SnCH_2Li + XML_n \not\longrightarrow Ph_3SnCH_2ML_n + LiX \qquad (3)$$

$X = I, Br \quad ML_n = Mn(CO)_5, \; CpFe(CO)_2$

$Cp = \eta^5\text{-}C_5H_5$

Isolierbare Produkte waren nur Hexaphenyldistannan, Lithiumiodid und eine geringe Menge an Triphenylstannyl-metallcarbonyl. Daß die Lithium-Verbindung ein sehr selektives Reaktionsverhalten aufweist, hat schon Kauffmann[36] gezeigt. Während die Reaktion mit Aldehyden und Ketonen glatt unter Bildung der entsprechenden Alkohole bzw. Olefine abläuft, erfolgt in Diethylether keine Reaktion mit Iodpropan oder Allylbromid. Erst bei Verwendung von Tetrahydrofuran kann eine Reaktion mit Alkylhalogeniden zu den Alkylzinn-Verbindungen $Ph_3SnCH_2R$ erzwungen werden.

### 1.1.2. Versuche zur Darstellung μ-methylenverbrückter Zinn-Übergangsmetallverbindungen aus Natrium-carbonylmetallaten

Hierbei wurden die betreffenden Carbonylmetallate nach Literaturmethoden dargestellt und mit Iodmethyltriphenylstannan umgesetzt. King und Hodges[37] versuchten die analoge Reaktion mit Iodmethyltrimethylstannan, doch konnten sie bei ihren Umsetzungen nie das gewünschte Produkt isolieren, sondern erhielten trimethylstannylsubstituierte Metallkomplexe und Methylderivate der Ausgangscarbonyle:

$$(CH_3)_3SnCH_2I + NaM(CO)_x(Cp)_y \xrightarrow[-NaI]{} (CH_3)_3SnCH_2M(CO)_x(Cp)_y \quad (4)$$

M = Mo, x = 3, y = 1
Fe, x = 2, y = 1
Mn, x = 5, y = 0
Co, x = 4, y = 0

Die eigenen Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: Bei der Umsetzung von $Ph_3SnCH_2I$ (1) mit $Na(Mn(CO)_5)$ erhält man nach der Aufarbeitung ein gelbes Produkt mit einem Schmelzpunkt von 56°C, das IR-spektroskopisch mit einer $Mn(CO)_5$-Stufe korreliert. Als weiteres Produkt kann Pentacarbonylmanganiodid in Form roter Kristalle isoliert werden. Massenspektroskopische und $^1$H-NMR-Untersuchungen zeigen das Vorliegen von Methyltriphenylstannan und Triphenylstannyl-

pentacarbonylmangan. Versuche, die Substitution bei tieferer Temperatur durchzuführen, schlugen fehl, da unterhalb -30°C keine oder nur unvollständige Reaktion eintritt.

Bei der analogen Umsetzung von 1 mit $Na(Re(CO)_5)$ werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Isoliertes Hauptprodukt ist hier jedoch $IRe(CO)_5$; daneben werden geringe Mengen $Ph_3SnCH_3$ und $Ph_3SnRe(CO)_5$ IR- und $^1$H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Bei der Umsetzung von 1 mit $Na(CpMo(CO)_3)$ ist das isolierte Hauptprodukt $Ph_3SnMo(CO)_3Cp$, das $^1$H-NMR-spektroskopisch und durch Vergleich der IR-Spektren identifiziert wird. In geringen Mengen kann die Bildung von $IMo(CO)_3Cp$ nachgewiesen werden, jedoch nicht das Auftreten von $Ph_3SnCH_3$.

Wird die Reaktion von 1 mit $Na(Fe(CO)_2Cp)$ durchgeführt, so tritt das Problem der Reinigung der Reaktionsprodukte in den Vordergrund, verstärkt noch durch die Tatsache, daß bei der Reduktion der Carbonylverbindung $(CpFe(CO)_2)_2$ mit Natrium-Amalgam immer feinverteiltes Quecksilber mitgeschleppt wird. Isoliertes Produkt ist aber ebenfalls $Ph_3SnFe(CO)_2Cp$, obwohl es deutliche spektroskopische Hinweise auf die Bildung einer Alkyleisen- bzw. Stannylalkyl-eisenverbindung gibt.

## 1.2. Triphenylstannylpropyl-Übergangsmetall-Komplexe

Nachdem die Synthese μ-methylenverbrückter Zinn-Übergangsmetall-Komplexe fehlgeschlagen war, wurde die Darstellung eines der höheren Glieder (n = 3) der Polymethylen-Brücke versucht. Zur Darstellung dieses Komplextyps bietet sich die zu (2) analoge Reaktion von 3-Chlorpropyl-triphenylstannan mit Carbonylmetallaten (5) an, sowie die Hydrostannierungsreaktion (6) bzw. die Umsetzung von Carbonylmetallhydriden mit Allylzinn-Verbindungen (7):

$$R_3Sn(CH_2)_3Cl + Na(ML_n) \xrightarrow[-NaCl]{} R_3Sn(CH_2)_3ML_n \quad (5)$$

$$R_3SnH + CH_2{=}CHCH_2ML_n \longrightarrow R_3Sn(CH_2)_3ML_n \quad (6)$$

$$R_3SnCH_2CH{=}CH_2 + HML_n \longrightarrow R_3Sn(CH_2)_3ML_n \quad (7)$$

R = Alkyl, Phenyl

$ML_n$ = Metallcarbonylrest

### 1.2.1. Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropylpentacarbonylmangan

Wird Natrium-pentacarbonylmanganat nach Gl. (5) mit $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$[38] (2) in THF umgesetzt, so hängt die Zusammensetzung des Produktes von der Reaktionstemperatur ab.

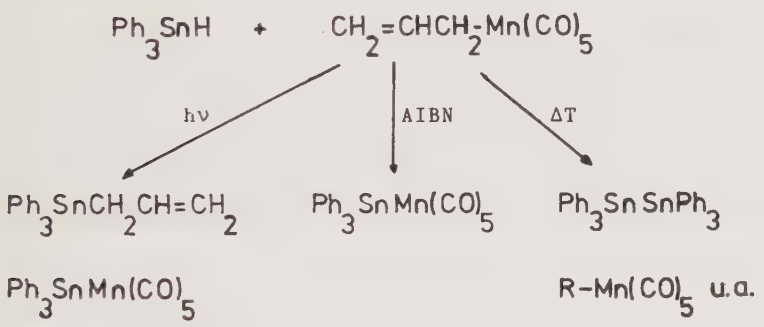
Beträgt die Temperaur -20°C oder weniger, so findet kaum eine Reaktion mit der Halogenverbindung statt, und die Zinnverbindung kann unverändert zurückgewonnen werden. Daneben wird eine rot-gelbe Fraktion erhalten, die als Decacarbonyldimangan identifiziert wird. Bei Raumtemperatur oder wenig darüber läßt sich ebenfalls die Ausgangsverbindung und ein kleiner Anteil von Triphenylstannyl-pentacarbonylmangan isolieren. Die Bildung des gewünschten Produkts kann aber in keinem Fall nachgewiesen werden. Offensichtlich reicht die Nucleophilie von Natrium-pentacarbonylmanganat nicht aus, um eine Substitution des Halogens in der Zinnverbindung zu erzwingen.

### 1.2.2. Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-pentacarbonylmangan; Hydrostannierungsreaktion mit $\eta^1$-Allyl-pentacarbonylmangan

Bei der Umsetzung von $\eta^1$-Allyl-pentacarbonylmangan[39] mit Triphenylzinnhydrid erhält man je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. Wird mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so kommt es zur teilweisen Übertragung der Allylgruppe vom Mangan zum Zinn. Hauptprodukt ist jedoch das Triphenylstannyl-pentacarbonylmangan. Dies ist das alleinige Produkt, wenn die Reaktion unter radikalischen Bedingungen durchgeführt wird (Radikalstarter: Benzoylperoxid oder Azobis(isobutyronitril)). Wird das Reaktionsgemisch nur thermisch behandelt, so erhält man ein rotes Öl, dessen IR-Spek-

trum mit Methyl-pentacarbonylmangan übereinstimmt. Das $^1$H-NMR-Spektrum zeigt jedoch deutlich, daß die Verbindung noch nicht rein vorliegt. Beim Versuch der säulenchromatographischen Reinigung erfolgt jeweils Zersetzung.

Schema 2. Hydrostannierungsreaktion mit $\eta^1$-Allyl-pentacarbonylmangan




1.2.3. Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-(cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdän

Hierbei wurde versucht, analog Reaktionsgleichung (7) die $Cp(CO)_3Mo$-H-Bindung photochemisch zu aktivieren.

$$Ph_3SnCH_2CH{=}CH_2 + Cp(CO)_3MoH \xrightarrow{h\nu} Ph_3Sn(CH_2)_3Mo(CO)_3Cp \quad (7a)$$

Wurden beide Reaktanten gleichzeitig bestrahlt, so nahm zwar die Absorptionsbande der C=C-Doppelbindung im IR-Spektrum

deutlich ab, ebenso wie die ν(Mo-H)-Bande, doch konnte nicht das gewünschte Produkt isoliert werden. Die Lage der ν(CO)-Banden im IR-Spektrum zeigt deutlich, daß sich der dimere Metallkomplex $(CpMo(CO)_3)_2$ gebildet hat. Offensichtlich ist die Zinn-Kohlenstoff-Bindung der Allylgruppe ebenfalls labil, da das $^1$H-NMR- und das IR-Spektrum zeigt, daß keine aliphatischen bzw. olefinischen Protonen mehr vorhanden sind. So liegen als Reaktionsprodukte nur noch Hexaphenyldistannan und die dimere Molybdänverbindung vor.

Legt man die Allylzinn-Verbindung vor, bestrahlt diese Lösung mit UV-Licht und läßt das Molybdänhydrid zutropfen, so bildet sich innerhalb kurzer Zeit das dimere Molybdäncarbonyl $(CpMo(CO)_3)_2$, während die Allylzinn-Verbindung unverändert in Lösung verbleibt.

### 1.2.4. Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyltetrakis(triphenylphosphit)cobalt

Auch bei diesen Umsetzungen wurde versucht, die Reaktion radikalisch zu erzwingen.

$$Ph_3SnCH_2CH{=}CH_2 \quad + \quad \{(PhO)_3P\}_4CoH \longrightarrow Ph_3Sn(CH_2)_3Co\{P(OPh)_3\}_4 \qquad (7b)$$

Doch weder bei Bestrahlen mit UV-Licht noch unter Einfluß eines Radikalstarters konnte die gewünschte Reaktion beobachtet werden. Bewußt wurde hier ein verhältnismäßig

stabiles Metallhydrid eingesetzt, damit nicht vorzeitige Zersetzung unter den drastischen Reaktionsbedingungen einsetzt. Die Reaktionsfähigkeit erwies sich jedoch als so gering, daß das Ausgangsprodukt unverändert zurückgewonnen wurde.

### 1.2.5. Versuche zur Darstellung von Triphenylstannylpropyl-(cyclopentadienyl)dicarbonyleisen

Ein etwas überraschendes Ergebnis erhält man bei der Umsetzung von $Ph_3SnLi$ mit $CpFe(CO)_2CH_2CH_2CH_2Cl$[40]. Bei dieser "Umkehrung" der Reaktion (5) wird offensichtlich die Chlorpropyl-Gruppe auf das Zinn übertragen. Das $CpFe(CO)_2$-Fragment reagiert zum Chloro-Komplex ab, der IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Beim Versuch, aus der Mutterlauge die anderen Komponenten chromatographisch zu eluieren, erfolgte jeweils Zersetzung der Komponenten auf der Säule. Wurde jedoch umgekehrt $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$ mit Natrium-(cyclopentadienyl)dicarbonylferrat umgesetzt (analog Reaktionsgleichung (5)), so wurde fast quantitativ der stannylsubstituierte Eisenkomplex $Ph_3SnFe(CO)_2Cp$ erhalten.

## 1.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in Kapitel 1 beschriebenen Umsetzungen zeigen, daß der Zugang zu organoverbrückten Zinn-Übergangsmetall-Verbindungen über eine Metathese-Reaktion nicht zum Erfolg führt. Der Hauptgrund für die Instabilität der längeren Kettenglieder dürfte sicherlich kinetischer Natur sein, wie der Vergleich mit den Alkyl-Übergangsmetall-Komplexen zeigt. Es gibt leicht gangbare Wege zu ihrer Zersetzung, wie z.B. die homolytische Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung oder die Übertragung von Wasserstoff vom β-Kohlenstoffatom der Alkylgruppe auf das Metall. Hierbei bilden sich die entsprechenden Alkene und Metall-hydrid-Komplex[41,42].

Dieser Zerfallsmechanismus ist sicherlich nicht für die Instabilität der $Sn-CH_2-M$-Bindungen verantwortlich. King[37] formuliert eine Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung nach folgender Gleichung, die die von ihm beobachtete Bildung des Methyl-pentacarbonylmangans erklärt:

$$(CH_3)_3SnCH_2I + Na(Mn(CO)_5) \longrightarrow (CH_3)_3SnMn(CO)_5 + \text{"}NaCH_2I\text{"} \qquad (8)$$

Dieses unbeständige "$NaCH_2I$" soll mit weiteren Metallcarbonyl-Anionen zu dem isolierten Methyl-pentacarbonylmangan abreagieren. Lappert[20] fand bei der analogen Reaktion von Natrium-(cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdat mit Iodmethyltrimethylsilan, daß sich ein Teil des Produkts mit weiterem Carbonylmetallat umsetzt:

$$(CpMo(CO)_3)Na + (CH_3)_3SiCH_2I \xrightarrow[-NaI]{} CpMo(CO)_3CH_2Si(CH_3)_3$$

$$CpMo(CO)_3CH_2Si(CH_3)_3 + (CpMo(CO)_3)Na \longrightarrow CpMo(CO)_3Si(CH_3)_3 + CpMo(CO)_3CH_3 \xleftarrow{THF} CpMo(CO)_3CH_2Na \quad (9)$$

Unter ähnlichen Bedingungen konnte die leichte Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindung in $CpFe(CO)_2CH_2Sn(CH_3)_3$ nachgewiesen werden.

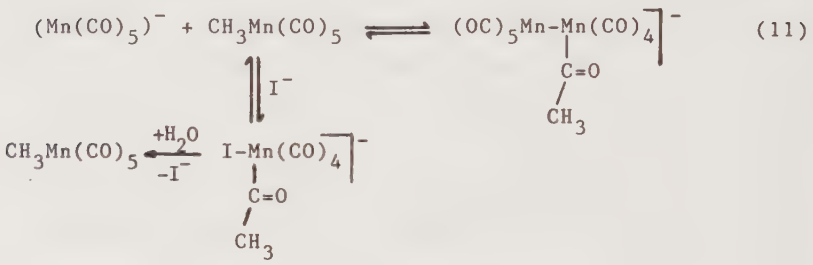
Dies steht im Widerspruch zu den eigenen Untersuchungen, die zwar die Bildung der zinnsubstituierten Metallkomplexe bestätigen, nicht aber das Auftreten der Methyl-Komplexe. Weiterhin wird die Bildung von Methyl-triphenylstannan beobachtet, die von keinem der vorstehenden Autoren beschrieben wurde.

Daß diesen Metathese-Reaktionen kein einfacher Reaktionsmechanismus zugrunde liegt, zeigt auch die Tatsache, daß das Iodid-Ion selbst ebenfalls in das Reaktionsgeschehen eingreifen kann. So konnte Calderazzo[43] bei der Reaktion von Iodid mit Methyl-pentacarbonylmangan die entsprechenden Acyl-tetracarbonylmanganat-Komplexe nachweisen.

$$CH_3Mn(CO)_5 + LiI \longrightarrow Li^+ \{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Mn(CO)_4\}^- \quad (10)$$

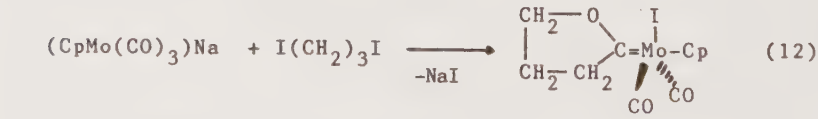
Casey[44] beobachtete, daß selbst das Pentacarbonylmanganat-

Anion in THF mit Methyl-pentacarbonylmangan reagiert und zweikernige Acetylkomplexe bildet:



(11)

Ähnliche Verhältnisse fand Bailey[45] bei der Reaktion von (Cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdat mit 1,3-Diiodpropan in THF vor, wobei er einen 2-Oxa-cyclopentadienyliden-Komplex erhielt,



(12)

dessen Struktur röntgenographisch abgesichert wurde. Bei der Reaktion mit 1,3-Dibrompropan wurde jedoch das gewünschte Produkt $CpMo(CO)_3(CH_2)_3Br$ erhalten.

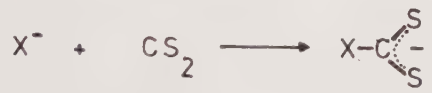
Berücksichtigt man diese Ergebnisse, so sind die negativen Erfahrungen bei der Umsetzung von 1 mit Natriummetallaten nicht mehr so ganz überraschend. Auch wenn keine Hinweise auf solche Acetyl-Komplexe vorliegen, so können sie sicherlich intermediär auftreten und zur Bildung der isolierten Produkte auf bis jetzt noch unbekannte Weise beitragen. Daß die Bildung der kürzeren Brückenglieder erschwert

sein kann, zeigt auch die Tatsache, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, bei den μ-methylenverbrückten Eisen-Komplexen $Cp(CO)_2Fe(CH_2)_nFe(CO)_2Cp$ die Vertreter mit n = 1,2 darzustellen[5-7]. Die Komplexe mit n = 3 - 12 sind gut charakterisiert und zum Teil durch Kristallstrukturbestimmung gesichert. Erst beim Übergang zu den höheren Homologen (Ru) sind Komplexe mit kleinen Brückengliedern darstellbar.

## 2. Triphenylstannandithiocarbonsäureester und stannylsubstituierte Dithioester

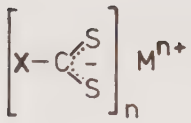
### 2.1. Additions- und Komplexierungsreaktionen von Kohlenstoffdisulfid

Kohlenstoffdisulfid reagiert mit einer Reihe von Nucleophilen $X^-$ zu den Dithiocarboxylat-Anionen bzw. substituierten Vertretern dieser Anionen.



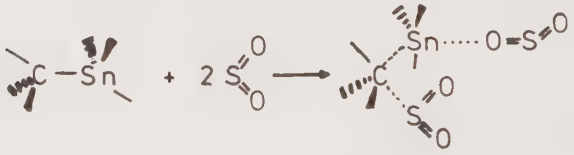
X = OR, SR, $NR_2$, R (Alkyl, Aryl) u.a.

Coucouvanis[46] beschreibt diese Liganden und ihre Komplexe mit Haupt- und Nebengruppenelementen ausführlich. Die Anionen koordinieren in fast allen Fällen über die beiden Schwefelatome unter Ausbildung eines viergliedrigen Chelatrings, wobei neutrale, meist ziemlich stabile, oft tieffarbige Verbindungen entstehen.

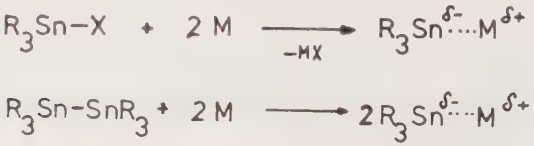


## 2.2. Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid

Zinn-Element-Bindungen können von geeigneten Reagenzien elektrophil angegriffen werden, wobei man beachten muß, daß Zinn in organischen Verbindungen positiv polarisiert ist. So konnten Kunze und Koola[47] zeigen, daß die $SO_2$-Einschiebung in Organozinn-Verbindungen eine $S_E2$-Reaktion darstellt:



Es gelingt jedoch nicht, durch Insertion von $CS_2$ in die Sn-C-Bindung eine Sn-$CS_2$-Verknüpfung zu erzielen. Der Zugang zu solchen zinnfunktionellen Verbindungen ist deshalb nur möglich, wenn die Polarität der Zinn-Element-Bindung umgekehrt wird. Dies kann z.B. durch Reduktion mit Alkalimetallen[48] erreicht werden.



Wie schon in unserem Arbeitskreis gezeigt wurde, werden Organozinn-Anionen in einer Gleichgewichtsreaktion leicht an $CS_2$ unter Bildung der Stannandithiocarboxylate addiert, die mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden Stannandithioestern abreagieren[23-26]. Die von Kramolowsky[28] angewandte Stabilisierung ionischer Alkaliverbindungen mit Dioxan bewährt sich auch bei den sonst nicht zugänglichen Trialkylstannandithiocarboxylaten, die als Rhenium-Komplexe abgefangen und charakterisiert werden können[49].

Auch stärker nucleophile Carbonylmetallat-Anionen wie $(CpFe(CO)_2)^-$, $(Re(CO)_5)^-$, $(Mn(CO)_4PPh_3)^-$ und $((Me_5C_5)Fe(CO)_2)^-$ reagieren mit Kohlenstoffdisulfid zu anionischen Verbindungen des Typs $(M\text{-}CS_2)^-$ [22], die als metallorganische Analoga von Dithiocarboxylaten aufzufassen sind[33]. Am vielseitigsten ist sicherlich das Eisensystem, das eine Vielzahl von Abfangreaktionen ermöglicht. So sind auf einfache Weise die Silyl- und Stannylester zugänglich[33].

$$(CpFe(CO)_2CS_2)^- + ClM(CH_3)_3 \longrightarrow CpFe(CO)_2C(S)SM(CH_3)_3 \qquad (13)$$

M = Si, Sn

Ebenso läßt sich das Ferriodithiocarboxylat-Anion mit $CpFe(CO)_2I$, $CpRu(CO)_2I$ oder $IRe(CO)_5$ zu $CS_2$-verbrückten Dimetall-dithioestern umsetzen[50].

## 2.3. Darstellung und Eigenschaften neuer Triphenylstannandithiocarbonsäureester

### 2.3.1. Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat

Um die bei der Strukturbestimmung des Methyl-triphenylstannandithiocarboxylats[25], $Ph_3SnC(S)SCH_3$ (3a), aufgetretenen Probleme abzuklären, wurde ein leicht zugänglicher Ester gesucht. Die Benzylverbindung 3b, die zuerst von einer australischen Arbeitsgruppe[51] nach einer von uns entwickelten Methode synthetisiert wurde, bot sich hierbei an.

3b wurde nach der Literaturvorschrift[23] dargestellt; zusätzlich erfolgt noch eine chromatographische Reinigung des $CS_2$-Addukts (3).

$$Ph_3Sn^-Li^+ + CS_2 \xrightarrow[THF]{\text{Dioxan}} Ph_3SnCS_2^-Li^+ \cdot 2\ \text{Dioxan} \quad (14)$$

$$\downarrow \text{(3)}$$

$$+ PhCH_2Br \quad -LiBr$$

$$\downarrow$$

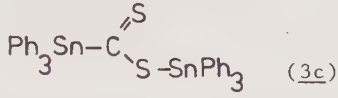
$$Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$$

(3b)

Anschließend wurde umkristallisiert (Aceton/n-Hexan) und einer der erhaltenen rotvioletten Kristalle einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (s. Abschnitt 2.5).

2.3.2. Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat

Trimethylstannyl- und triphenylstannylsubstituierte Ester der organischen Dithiocarbonsäuren sind schon länger bekannt[52]. Setzt man das dioxanstabilisierte Lithium-Salz 3 mit einem Überschuß an Triphenylzinnchlorid um, so erhält man in mäßigen Ausbeuten den Triphenylstannylester $Ph_3SnC(S)SSnPh_3$ (3c).



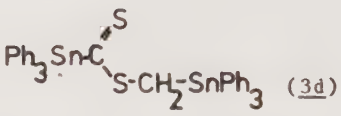
(3c)

Mit dieser Reaktion gelang die formale Insertion von Kohlenstoffdisulfid in eine Zinn-Zinn-Bindung, die zum ersten $\mu_2$-verbrückten Bis(hauptgruppenelement)dithiocarboxylat führt. Versucht man analog, das $CS_2$-Addukt 3 mit Trimethylzinnchlorid abzufangen, läßt sich dagegen das gewünschte Produkt nicht isolieren. Die Verbindung 3c fällt als violetter Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Sie weist nur noch eine geringe Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln auf, kann aber aus heißem Toluol umkristallisiert werden. Die Verbindung zeigt ebenfalls die typische violette Farbe der Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylate.

2.3.3. Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat

Wird die Lithium-Verbindung 3 mit Iodmethyltripohenylstannan (1) umgesetzt, so ist auch der zu 3c homologe Ester

$Ph_3SnC(S)SCH_2SnPh_3$ (3d), wenn auch in geringen Ausbeuten, zugänglich.



(3d)

Hauptprodukt bei dieser Reaktion ist Bis(triphenylzinn)sulfid, das jedoch säulenchromatographisch abgetrennt werden kann. Versuche, längere Kohlenstoffketten in die Ester einzuführen, schlugen fehl.

## 2.4. Spektroskopische Ergebnisse

### 2.4.1. IR-Spektren

Über die Zuordnung der $CS_2$-Valenz- und Deformationsschwingungen von Dithiocarboxylat-Gruppen bestehen in der Literatur unterschiedliche Auffassungen[53]. Durch Vergleich mit den Spektren des Triphenylzinnchlorids und des Tetraphenylstannans findet man zusätzliche Absorptionen, die von der Dithiocarboxylat-Gruppe stammen. Die intensive Bande bei 1045 - 1050 $cm^{-1}$ kann weitgehend mit der antisymmetrischen $CS_2$-Valenzschwingung bzw. $\nu$(C=S) korreliert werden, während schwächere Absorptionen bei 770 - 820 $cm^{-1}$ mit einem $\nu$(C-S)-Anteil nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Besonders in Aryldithiocarboxylaten, $ArCS_2^-$, treten starke Kopplungen mit Aromatenschwingungen auf, so daß das Schwingungsspektrum nicht additiv aus den jeweiligen Gruppenfrequenzen zusammengesetzt werden kann[54]. Erschwerend kommt

noch hinzu, daß auch Schwingungskopplungen über den Esterteil des Moleküls möglich sind, so daß es sinnvoller ist, die drei Valenzschwingungen numerisch mit $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$(CS) zu bezeichnen (s. Tab. 1).

2.4.2. Raman-Spektren

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte im Festzustand. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Bandenlagen und relativen Intensitäten aufgeführt. Durch Vergleich mit dem Spektrum von Tetraphenylstannan[55] kann eine Zuordnung erfolgen, da die inneren Schwingungen der Phenylkerne weitgehend lagekonstant sind. Es gelten ebenfalls die in Kapitel 2.4.1 gemachten Ausführungen über die Kopplungsmöglichkeiten, so daß man auch hier besser von den Schwingungen $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$(CS) spricht. Die Bande bei 440 $cm^{-1}$ kann dann $\nu_3$(CS) zugeordnet werden[56,57], während die Bande bei 810 $cm^{-1}$ mit $\nu_2$(CS) korreliert. $\nu_1$(CS) ist im Raman-Spektrum nicht bzw. nur in geringer Intensität zu beobachten.

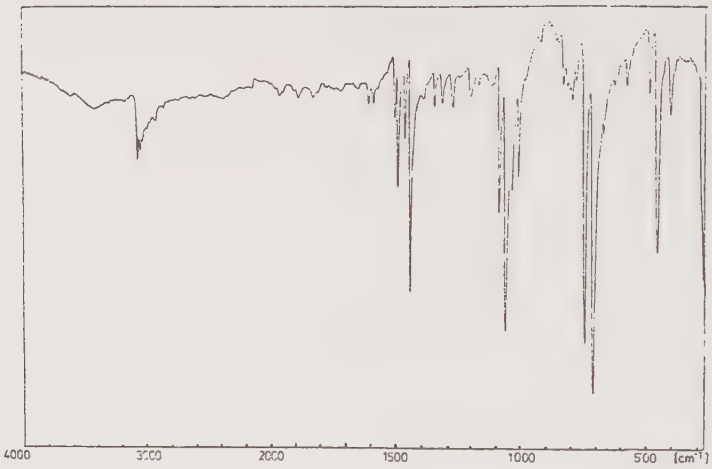
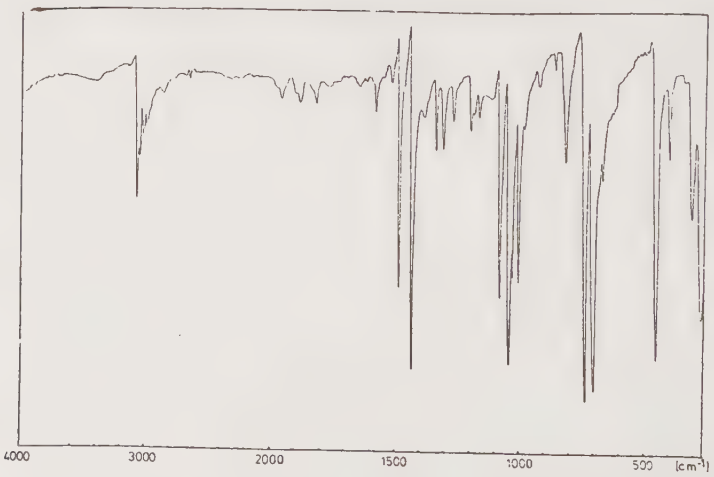



Abb. 1. IR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b) (fest, KBr)

Abb. 2. IR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SSnPh_3$ (3c) (fest, KBr)



2.4.3. $^{1}$H-NMR-Spektren

Die $^{1}$H-NMR-Spektren der Zinnverbindungen 3b-d zeigen im Phenylprotonenbereich die erwarteten Multiplettstrukturen, die deutlich in o- und m,p-Signale aufgetrennt sind. Eine Zuordnung der entsprechenden $^{n}J(^{119,117}Sn-H)$-Kopplungen ist nur unter Schwierigkeiten möglich. Weiterhin erhält man die erwarteten einfachen Signale, wobei im Spektrum von 3b eine Besonderheit auftritt. Das Signal der $CH_2$-Gruppe bei $\delta$ = 4,71 ppm wird von zwei Seitenbanden flankiert, die möglicherweise auf eine $^{4}J(^{119,117}Sn-H)$-Kopplung von 4,3 Hz zurückzuführen sind (eine Feinaufspaltung in ein $^{119}$Sn- und $^{117}$Sn-Signal wird nicht beobachtet).

Überraschend ist die hohe Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen des Benzylesters 3b im Vergleich zu dem S-Methyl-Signal des Methylesters 3a[23]. Diese paramagnetische Verschiebung ist zu groß, um auf den schwachen -I-Effekt der Phenylprotonen zurückzugehen und kann auf einen Ringstromeffekt zurückgeführt werden. Ein Vergleich mit den Benzylverbindungen $Bz_4Sn$, $Bz_3SnCl$ und $Bz_2SnCl_2$ zeigt ebenfalls eine konstante Tieffeldverschiebung von ungefähr 2 ppm gegenüber den entsprechenden Alkylverbindungen[58].

Die geringe paramagnetische Verschiebung ($\delta$ = 3,37 ppm) von 3d ist analog den Verhältnissen in Ethyl-triphenylstannandithiocarboxylat[23] zu sehen, dessen Methylensignal ebenfalls in diesem Bereich erscheint ($\delta$ = 3,42 ppm). Auch die erhaltenen $^{2}J(^{119,117}Sn-H)$-Kopplungskonstanten liegen in der

gleichen Größenordnung wie bei den Ethylzinnverbindungen[59].

Die $^{4}J(^{119,117}Sn-H)$-Kopplungen von 3b sind bei den bisher synthetisierten Estern nicht beobachtet worden, so daß auch eine andere Erklärung für dieses Phänomen möglich wäre. So treten bei den (o-Tolylzinn)sulfinato-Komplexen ähnliche Kopplungskonstanten auf[60].

### 2.4.4. $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

In den $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Verbindungen 3b-d beobachtet man die für die Triphenylstannandithiocarbonsäureester zu erwartenden Signale im Bereich $\delta$ = -190 ppm[27]. Die Verbindung 3c zeigt eine geringere Abschirmung von $\delta$ = -177 ppm, während das "Esterzinn"-Signal eine deutliche Tieffeldverschiebung ($\delta$ = -105 ppm) aufweist. In der Verbindung 3d ist der Einfluß des S-Substituenten auf das Stannandithiocarboxylat-Signal geringer ($\delta$ = -188 ppm), und das "Esterzinn"-Signal erscheint bei $\delta$ = -126 ppm. Leider ist ein Vergleich mit den stannylsubstituierten Estern organischer Dithiocarbonsäuren nicht möglich, da in den Arbeiten von Kato et al.[52,56] keine $^{119}Sn$-NMR-Daten veröffentlicht sind.

Die in den $^{119}Sn$-NMR-Spektren immer wieder auftretenden Signale geringer Intensität bei $\delta$ = -143 bzw. -48 pmm können Hexaphenyldistannan und Bis(triphenylzinn)sulfid zugeordnet werden[61].

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Triphenylstannandithiocarbonsäureester $Ph_3SnC(S)SR$ (3b-d)

| $Ph_3{}^1SnC(S)SR$ | | R = $CH_2Ph$ 3b | R = $^2SnPh_3$ 3c | R = $CH_2{}^2SnPh_3$ 3d |
|---|---|---|---|---|
| IR (fest, KBr) | $\nu_1$(CS) | 1048 vs | 1044 vs | 1061 m |
| ($cm^{-1}$) | $\nu_2$(CS) | 820 w | 809 w | 850 w |
| | $\nu_3$(CS) | 393 w | 392 w | 392 w |
| Raman (fest, rel. | $\nu_1$(CS) | a) | 1037,8 (1) | b) |
| Int. in Klammern) | $\nu_2$(CS) | a) | 809,2 (1) | |
| | $\nu_3$(CS) | 435,6 (2) | 436,2 (1) | |
| $^1$H-NMR ($CDCl_3$) | $CH_2$ | 4,71 s | | 3,37 s |
| δ(ppm, int. TMS) | | $^4J$ = 4,3 | | $^2J$ = 39,1/37,4 |
| $\lvert{}^nJ\rvert$ (Hz)[c] | Ph | 7,2 - 7,8 | 7,1 - 7,7 | 7,2 - 7,6 |
| $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR ($C_6D_6$) | $^1Sn$ | - 191,0 | - 177,3 | - 187,8 |
| δ(ppm, ext. $Me_4Sn$) | $^2Sn$ | | - 105,0 | - 126,1 |
| UV-VIS ($CHCl_3$) | | | | |
| $\lambda_{max}$ (nm) (lgε) | π - π* | 318 (4,23) | 368[d] | 336 (4,34) |
| | n - π* | 542 (1,11) | 530/575[d] | 518 (1,54) |

a) nicht beobachtet

b) keine Meßdaten

c) ($^{119,117}Sn$-$^1H$)-Kopplungskonstanten

d) Festkörper-Reflexions-Spektrum; 5 proz. $BaSO_4$-Verreibung

### 2.4.5. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Bezüglich ihrer chemischen Verschiebung lassen sich die verschiedenen Kohlenstoffatome in den Verbindungen 3b und 3d gut unterscheiden. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte von 3c, im Gegensatz zu dem $^{119}Sn$-NMR-Spektrum, kein $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erhalten werden. Als Vergleichssubstanz wurde der Methylester 3a ebenfalls vermessen.

Bei tiefstem Feld erscheint erwartungsgemäß das C(S)S-Signal, das sofern überhaupt beobachtbar, vom Substituenten R weitgehend unabhängig ist. Die $^{1}J(^{119,117}Sn\text{-}C)$-Kopplungen konnten aufgrund der geringen Intensität dieser Signale in keinem Fall nachgewiesen werden. Die Lage der Aromatensignale ist mit denjenigen anderer Phenyl- und Benzylzinn-Verbindungen vergleichbar[59]. Die Zuordnung erfolgte soweit als möglich nach Literaturangaben[62]. Auch in den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren konnten erstmals Kopplungen über den Schwefel beobachtet werden.

Tab. 2. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der Triphenylstannandithiocarbonsäureester 3a, 3b und 3d ($CDCl_3$, int. TMS, $\delta$ (ppm); $^nJ$[a] (Hz))

| $Ph_3SnC(S)SR$ | R = $CH_3$ 3a | R = $CH_2Ph$ 3b | R = $CH_2SnPh_3$ 3d |
|---|---|---|---|
| $Ph_3Sn$, $C_1$ | 137,5 | 138,0 | 137,4 |
| $C_2/C_6$ ($^2J$) | 137,1 (39,6) | 137,0 (39,0) | 137,1 (34,8) |
| $C_3/C_5$ ($^3J$) | 128,6 (54,5) | 128,8 (54,7) | 128,7 (50,7) |
| $C_4$ ($^4J$) | 129,6 (12,0) | 129,9 (13,6) | 129,5 [c] |
| C(S)S | 266,4 | 264,6 | [d] |
| C(S)S-R, $CH_2$ ($^3J$) | 18,4 (13,4) ($CH_3$) | 38,7 (13,6) | 19,3 [b] |
| C(S)S-R, Ph, $C_1$ | | 135,3 | 135,6 [b] |
| $C_2/C_6$ ($^2J$) | | [c] | 137,4 (36,3) |
| $C_3/C_5$ ($^3J$) | | 128,6 | 128,5 (48,8) |
| $C_4$ ($^4J$) | | 129,7 | 129,2 [c] |

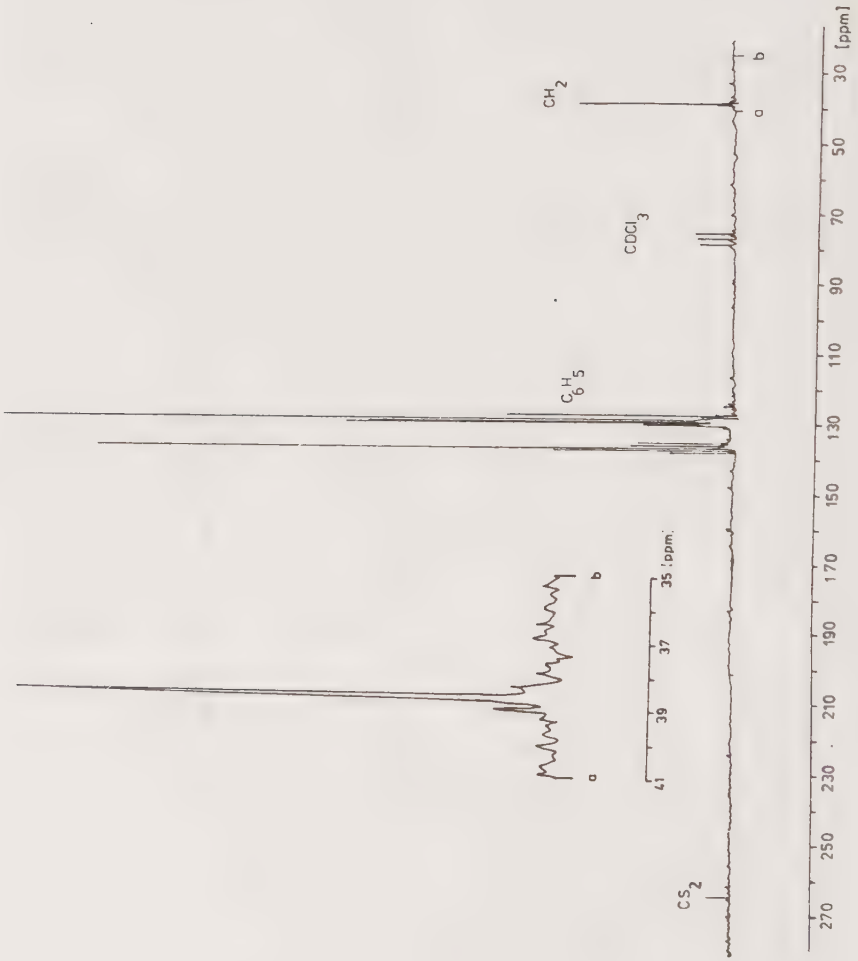
a) Mittelwerte von $^nJ(^{119,117}Sn-^{13}C)$

b) keine Kopplung beobachtet

c) keine Zuordnung möglich

d) kein Signal beobachtet

Abb. 3. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b)
(Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz)



2.4.6. Elektronenspektren

In den Elektronenspektren treten je zwei Absorptionsmaxima unterschiedlicher Intensität auf, die ähnlich wie in den Triarylstannandithiocarboxylat-Komplexen[63] den $\pi - \pi^*$- und $n - \pi^*$-Übergängen der Thiocarbonylgruppe zugeordnet werden können. Der schwache $n - \pi^*$-Übergang liegt im sichtbaren Bereich und ist für die violette Farbe der Ester verantwortlich[23]. Die bei dem Wechsel von organosubstituierten zu zinnsubstituierten Dithiocarbonsäureestern beobachtete bathochrome Verschiebung des $\pi - \pi^*$-Übergangs und der gleichzeitige hypsochrome Shift des $n - \pi^*$-Übergangs konnte nicht bestätigt werden[52]. Da diese Übergänge stark lösungsmittelabhängig sind, können die Ergebnisse nicht direkt verglichen werden, weil bei 3c nur ein Festkörperreflexionsspektrum zu erhalten war. Aufgrund technischer Schwierigkeiten konnten hier keine $\log\varepsilon$-Werte bestimmt werden; auch die Zuordnung der Übergänge bereitete Schwierigkeiten.

2.4.7. Massenspektren

Im Gegensatz zu Methyl-triphenylstannandithiocarboxylat[23], das ausgehend vom Molekülpeak zwei parallel verlaufende Fragmentierungswege zeigt, nämlich die Abspaltung der Alkylgruppe und die CS-Eliminierung, sind die Verhältnisse bei den Verbindungen 3b und 3d nicht so einfach gelegen. Aufgrund der geringen Löslichkeit von 3c kann kein FD-Spektrum aufgenommen

werden, und bei der normalen Elektronenstoß-Ionisation beobachtet man, wie bei allen Dithioestern, sofort Fragmentierung und Bildung des Hexaphenyldistannans. Selbst unter den milden Bedingungen des FD-Spektrums erfolgt bei den Verbindungen 3b und 3d zum Teil sofortige Fragmentierung, und man erhält sehr linienreiche Spektren. Ein Teil der Estermoleküle zerfällt unter Verlust der Dithiocarboxylat-Gruppe, und der verbleibende Triphenylstannyl-Rest lagert sich unter Ionenbildung an noch intakte Estermoleküle an, zum Teil erfolgt auch Dimerisierung (3b). Der eigentliche Molekülpeak ist bei 3b fast nicht mehr zu erkennen, während er bei 3d das intensivste Signal darstellt.

Tab. 3. Charakteristische Peaks von 3b, 3d (FD, bez. $^{120}Sn$)

| 3b | | | 3d | | |
|---|---|---|---|---|---|
| m/e | Zuordnung | Intensität | m/e | Zuordnung | Intensität |
| 1036 | $(M_2)^+$ | 12,6 | 1142 | $(M+SnPh_3)^+$ | 60,3 |
| 868 | $(M+SnPh_3)^+$ | 100,0 | 791 | $(M)^+$ | 100,0 |
| 609 | $(M+CH_2Ph)^+$ | 90,7 | 702 | $(Ph_6Sn_2)^+$ | 67,4 |
| 518 | $(M)^+$ | 1,9 | | | |
| 442 | $(Ph_3SnCH_2Ph)^+$ | 19,8 | | | |
| 427 | $(Ph_3SnCS_2)^+$ | 7,2 | | | |

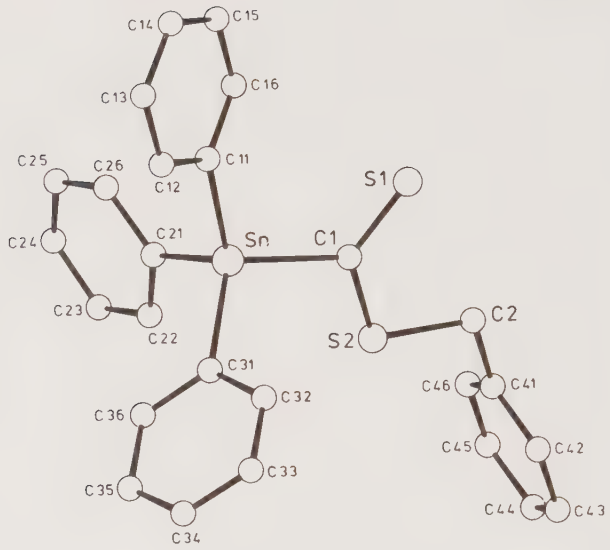
## 2.5. Kristallstruktur von Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat

Im Jahre 1979 wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Methyl-triphenylstannandithiocarboxylats (3a) durchgeführt[24,25]. Diese Verbindung kristallisiert in der gleichen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (tetragonal) mit fast identischen Zellkonstanten und Reflexintensitäten wie Tetraphenylstannan[64]. Weiterhin zeigt die Lösung der Struktur von 3a innerhalb der Fehlergrenzen fast übereinstimmende C-S-Abstände. Diese doch etwas überraschenden Ergebnisse wurden mit einer "ordentlich fehlgeordneten" Tetraphenylzinn-Struktur erklärt, in der die Phenylgruppen statistisch durch Dithioester-Liganden ersetzt sind (mit einem Besetzungsfaktor von 0,25 pro Molekül). Aufgrund des geringen Streubeitrags dieser Gruppe sind keine genauen Angaben zur Geometrie des Liganden möglich. Die Beteiligung einer zwitterionischen Grenzstruktur vermag die ungewöhnlichen Bindungsabstände etwas plausibler zu machen.

Wgen der Fehlordnung konnten die genauen Bindungslängen und -winkel nicht ermittelt werden. Deshalb wurde die Röntgenstrukturanalyse* am Benzylester 3b wiederholt.

---

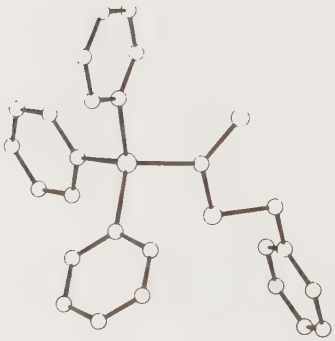
* Die Röntgenstrukturbestimmung wurde von Herrn Dr. W. Hiller, Universität Tübingen, durchgeführt.

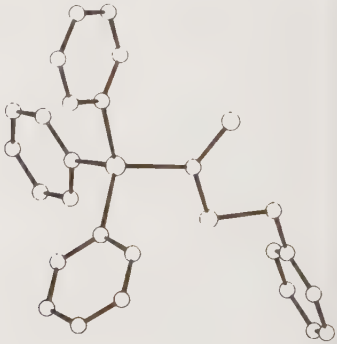



a)

Abb. 4. Molekülstruktur (a) von Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3b) und stereoskopische Abbildung (b)

b)





Tab. 4. Abstände und Winkel in $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b); zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 4; in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

| Abstände in pm | | Winkel in Grad | |
|---|---|---|---|
| Sn-C1 | 218,1(4) | Sn-C1-S1 | 122,0(2) |
| S1-C1 | 162,9(4) | Sn-C1-S2 | 112,3(2) |
| S2-C1 | 169,5(4) | S1-C1-S2 | 125,7(3) |
| S2-C2 | 182,0(5) | C1-S2-C2 | 105,9(2) |
| C2-C41 | 148,4(7) | S2-C2-C41 | 108,2(4) |

Die Lösung der Struktur von 3b ergibt einige charakteristische Unterschiede im Vergleich zu 3a. Der Sn-C1-Abstand ist signifikant um 4 pm vergrößert, und die unterschiedlichen C-S-Abstände treten jetzt deutlicher zutage. Auch der S2-C2-Abstand erscheint etwas vergrößert (3 pm). Analog zur Struktur des Methylesters liegt eine s-cis-Anordnung der planaren Dithiocarboxylat-Einheit vor. Der Sn-C1-S1-Winkel ist um 4,6° aufgeweitet; entsprechend ist der Sn-C1-S2-Winkel um 6,3° verkleinert.

Wie ein Vergleich mit den wenigen bekannten Strukturdaten organischer Dithioester[65,66] zeigt, stimmen die Bindungsabstände und -winkel von 3b damit gut überein. Das gleiche gilt auch für den einzigen Übergangsmetall-Dithioester $OsH(CS_2CH_3)(CO)_2(PPh_3)_2$ dessen Strukturdaten[67] bekannt sind.

Bei letzterem sind beide C-S-Abstände um 1,8 pm verlängert, und es treten geringe Abweichungen bei den entsprechenden Winkeln auf. Aber auch hier, wie bei allen bisher bekannten Strukturen der Dithioester, erhält man eine s-cis-Anordnung der Estergruppe, die bereits aufgrund spektroskopischer Daten gefordert wurde[57].

## 2.6. Kristallstruktur von Triphenylstannyl-triphenylstannan-dithiocarboxylat

Die Verbindung 3c zeigt eine überraschend geringe Löslichkeit in polaren und unpolaren Solventien, so daß zur weiteren Charakterisierung eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt werden sollte, um eventuell Hinweise auf die Ursache dieses Verhaltens zu finden.

Die ersten Berechnungen zeigten sehr schnell, daß bei dieser Verbindung eine rhomboedrische Raumgruppe vorliegt, die durch verschiedene Filmaufnahmen bestätigt wird. Bedingt durch die langen Rechenzeiten ist eine Lösung der Struktur noch nicht erfolgt.

## 3. Versuche zur Homologisierung der Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylate

Prinzipiell sind zwei Wege zur Synthese der entsprechenden Verbindungen vorstellbar. Analog der Darstellung der Ester über die Lithium-Verbindung sollte es möglich sein, das entsprechende $CS_2$-Addukt zu erhalten und dann mit Alkylhalogenid abzufangen. Wird Iodmethyl-triphenylstannan mit n-Butyllithium bei tiefen Temperaturen umgesetzt, so bildet sich nach Kauffmann[36] die Lithium-Verbindung $Ph_3SnCH_2Li$, die jedoch nicht mit Heteroallenen wie Kohlenstoffdisulfid oder Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten reagiert, sondern unter Carbenabspaltung zu Hexaphenyldistannan bzw. Bis(triphenylzinn)sulfid abgebaut wird[35].

Als weitere Möglichkeit ist noch die Umsetzung von Stannylalkylhalogeniden mit aktiviertem Magnesium und anschließender $CS_2$-Insertion zu nennen, da dies die "klassische" Methode zur Bildung der rein organischen Dithiocarbonsäureester darstellt[68-70]. Vorbereitende Versuche mit Triphenylzinnchlorid und aktiviertem Magnesium in THF zeigten, daß auch so ein Zugang zu den Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylaten möglich ist. Nach Rieke[71] wird wasserfreies Magnesiumchlorid mit Kalium reduziert und das gebildete, feinverteilte Magnesium mit Triphenylzinnchlorid zur Grignardverbindung umgesetzt, die dann glatt $CS_2$ aufnimmt und sich in mäßigen Ausbeuten zu den Dithioestern alkylieren läßt.

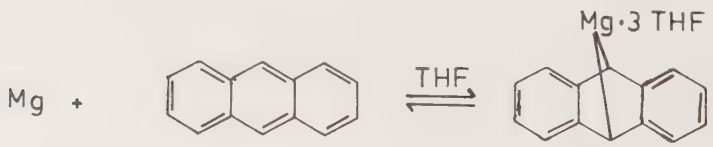
$$Ph_3SnCl + Mg^* \xrightarrow{THF} Ph_3SnMgCl \xrightarrow{CS_2} (Ph_3SnCS_2MgCl) \quad (15)$$

$$(Ph_3SnCS_2MgCl) \xrightarrow{CH_3I} Ph_3SnC(S)SCH_3$$

Wird auf analoge Weise mit Iodmethyl-triphenylstannan umgesetzt, so erfolgt die Bildung der Grignardverbindung leicht, doch konnte keine Addition von Kohlenstoffdisulfid nachgewiesen werden. Bei der Aufarbeitung wurde fast quantitativ $Ph_3SnCH_3$ erhalten. Auch die Variante nach Bogdanović[72] führt zum gleichen Ergebnis.

3.1. 3-Triphenylstannylpropandithiocarbonsäure-methylester

Läßt man 3-Chlorpropyl-triphenylstannan mit Magnesium, das nach der Bogdanović-Methode[72] aktiviert wurde reagieren, kann die entsprechende Grignardverbindung synthetisiert und mit Kohlenstoffdisulfid und Iodmethan umgesetzt werden. Zur Aktivierung nach Bogdanović wird Magnesiumpulver mit katalytischen Mengen Anthracen in THF versetzt. Durch Behandeln mit Ultraschall entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion hochreaktives, "organisch gelöstes" Magnesium, das glatt mit der 3-Chlorpropyl-Verbindung abreagiert.




(16)

$$Mg^{*} + Ph_3Sn(CH_2)_3Cl \longrightarrow Ph_3Sn(CH_2)_3MgCl \quad (17)$$

$$\downarrow \begin{matrix} 1)\ CS_2 \\ 2)\ CH_3I \end{matrix}$$

$$Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3$$

(4)

Die Verbindung fällt als gelbes Öl an, das nach einiger Zeit in der Tiefkühltruhe zu einer teilkristallinen Masse erstarrt.

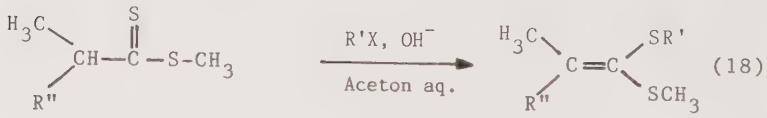
3.1.1. IR-Spektren

Im IR-Filmspektrum der Verbindung 4 erkennt man neben den intensiven, lagekonstanten Phenylabsorptionen eine breite Bande bei 2965 $cm^{-1}$, die den aliphatischen CH-Valenzschwingungen zuzuordnen ist. Weiterhin erhält man zwei intensive Banden bei 1183 und 900 $cm^{-1}$, die nach Scheithauer und Mayer [73] $\nu$(C=S) und $\nu_a$(CCS) zuzuordnen sind. Die von den Autoren als $\nu_s$(CCS) bezeichnete Absorption findet man in 4 mit verhältnismäßig geringer Intensität. Bei dieser Zuordnung wurde ebenfalls eine Kopplung von $\nu$(C-S) mit $\nu$(C-C) über das zentrale C-Atom angenommen.
Eine Beteiligung der tautomeren Form 4b kann weder in den IR-Spektren noch in den $^1$H-NMR-Spektren nachgewiesen werden.

$$Ph_3Sn\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{H}{CH}\text{-}C(=S)\text{-}S\text{-}CH_3 \rightleftharpoons Ph_3Sn\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}C(\text{-}S\text{-}H)\text{-}S\text{-}CH_3$$

4a 4b

Daß die Protonen der organischen Dithioester in α'-Stellung zur Dithiocarboxylat-Gruppe acid sind, zeigt auch die in guten Ausbeuten mögliche Alkylierung dieser Ester unter Baseneinwirkung[74].




(18)

R' = $CH_3$; R" = H, $CH_3$

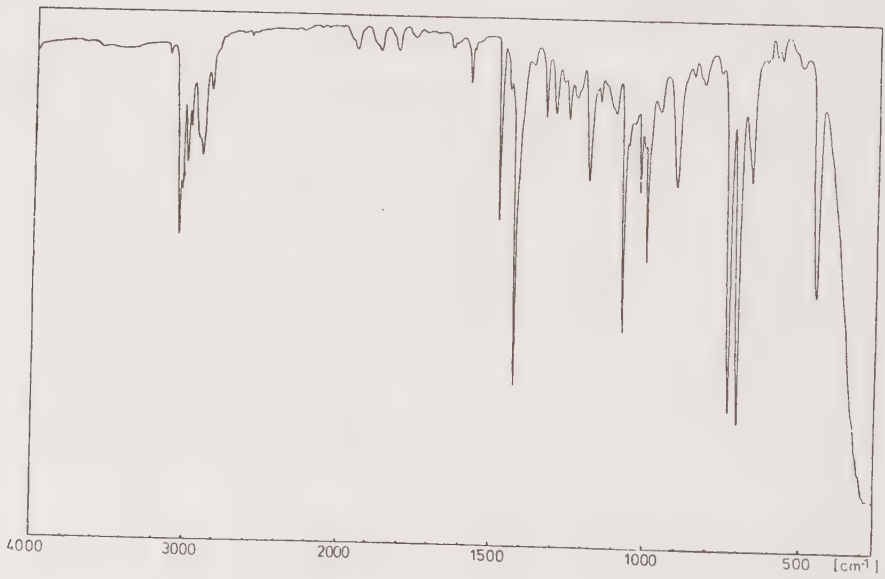



Abb. 5.

IR-Spektrum von $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3$ (4) (Film, 4000 - 250 $cm^{-1}$)

### 3.1.2. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Im $^{1}H$-NMR-Spektrum von 4 erhält man neben dem Multiplett für die Phenylprotonen und den drei Signalgruppen für die Methylenprotonen einen weiteren scharfen Peak bei $\delta$ = 2,52 ppm, der gegenüber dem Methylester 3a um 0,2 ppm diamagnetisch verschoben ist. Wie schon bei der Ausgangsverbindung $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$ beobachtet man nicht die der Zeemann'schen Aufspaltungsregel entsprechenden Multiplizitäten, sondern kompliziertere Spektren, die noch zusätzlich von den $^{n}J(^{119,117}Sn-H)$-Kopplungen überlagert werden. Auch die Lage der einzelnen Signalgruppen ist nur wenig gegenüber der Ausgangsverbindung verschoben (siehe Tab. 5).

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erfahren die $\alpha$- und $\beta$-Methylenkohlenstoffatome eine geringe Tieffeldverschiebung, während das $\gamma$-C-Atom leicht nach höherem Feld gegenüber der Ausgangsverbindung verschoben ist. Die Phenylkohlenstoffatome zeigen wie erwartet kaum veränderte Absorptionen. Die Kopplungskonstanten $^{n}J(^{119,117}Sn-C)$ der Verbindung 4 ergeben mit Ausnahme des $\gamma$-$CH_2$-Signals ebenfalls nur geringe Abweichungen. Das $\gamma$-$CH_2$-Signal zeigt eine um 11 Hz geringere $^{3}J(^{119,117}Sn-C)$-Kopplungskonstante als in der Ausgangsverbindung. Diese Differenz dürfte wohl ihre Ursache in der unterschiedlichen Substitution dieses C-Atoms haben.

Das $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zeigt einen für funktionelle Triphenylzinn-Verbindungen zu erwartenden Peak bei -101,8 ppm.

Tab. 5. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $Ph_3SnCH_2CH_2CH_2X$ mit X = C(S)$SCH_3$ (4), Cl {$CDCl_3$, δ (ppm), int. TMS; $^{n}J(^{119,117}Sn-^{13}C)$(Hz)}.

| $Ph_3SnC_\alpha H_2C_\beta H_2C_\gamma H_2X$ | 4, X = C(S)$SCH_3$ | X = Cl |
|---|---|---|
| $\underline{^{1}H}$ [a] | | |
| $C_\alpha H_2$ | 1,42 - 1,63 mc | 1,5 - 1,7 mc |
| $C_\beta H_2$ | 2,07 - 2,29 mc | 1,9 - 2,4 mc |
| $C_\gamma H_2$ | 3,11 t (7,3) | 3,5 t (6,5) |
| S-$CH_3$ | 2,59 s | |
| Ph | 7,27 - 7,59 mc | 7,4 - 7,6 mc |
| $\underline{^{13}C\{^{1}H\}}$ [b] | | |
| $C_\alpha H_2$ ($^{1}J$) | 10,0 (384/360) | 8,0 (387/366) |
| $C_\beta H_2$ ($^{2}J$) | 28,5 (18,1) | 30,1 (17,5) |
| $C_\gamma H_2$ ($^{3}J$) | 55,8 (70,1) | 47,9 (81,2) |
| S-$CH_3$ | 19,9 | |
| Phenyl: $C_1$ [a] | 138,1 | 138,7 |
| $C_2/C_6$ ($^{2}J$) | 137,0 (35,3) | 137,4 (35,9) |
| $C_3/C_5$ ($^{3}J$) | 128,5 (48,6) | 129,9 (49,5) |
| $C_4$ ($^{4}J$) | 128,9 (12,0) | 129,4 (10,9) |
| C(S)S [a] | 238,6 | |
| $\underline{^{119}Sn\{^{1}H\}}$ ($C_6D_6$, δ (ppm) ext. $Me_4Sn$) | -101,8 | |

a) Zinn-Kopplungen nicht beobachtet

b) meist nur Mittelwerte von $^{n}J(^{119,117}Sn-^{13}C)$ zu beobachten

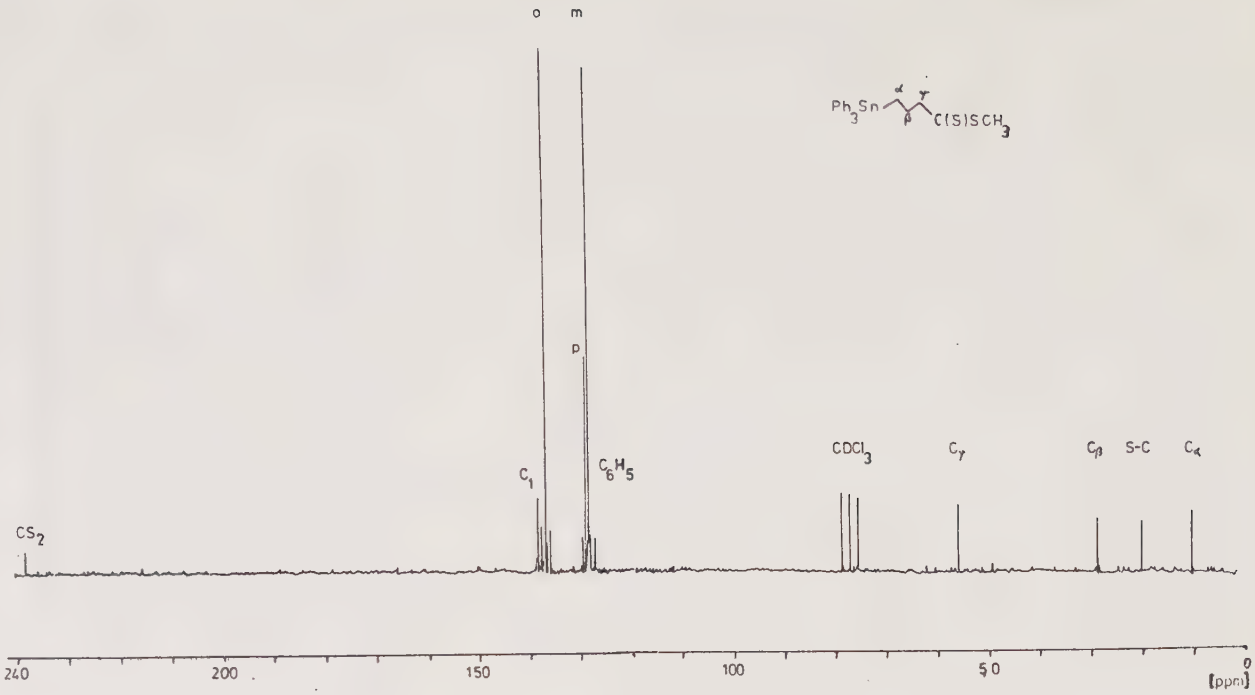



Abb. 6. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3$ (4) ($CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz)

### 3.1.3. Elektronenspektrum

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Triphenylstannandithiocarbonsäureestern, nur daß man für die chromophore Dithiocarboxylat-Gruppe eine Alkylsubstitution berücksichtigen muß, die einen hypsochromen Effekt bewirkt. Auch hier kann man zwei Absorptionen beobachten, die einem $n - \pi^*$- und einem $\pi - \pi^*$-Übergang entsprechen. Abb. 7 zeigt die aufgrund quantenmechanischer Berechnungen mit Hilfe der HMO-SC-Methode gewonnenen Hückel-Energie-Werte von aromatischen und aliphatischen Dithioestern. Durch Konjugation der Thiocarbonylgruppe mit dem aromatischen Ringsystem erniedrigt sich die Übergangsenergie des $n - \pi^*$- und des $\pi - \pi^*$-Übergangs[70]. Ähnliche Verhältnisse sind wohl auch bei den entsprechenden Zinnverbindungen zu erwarten.

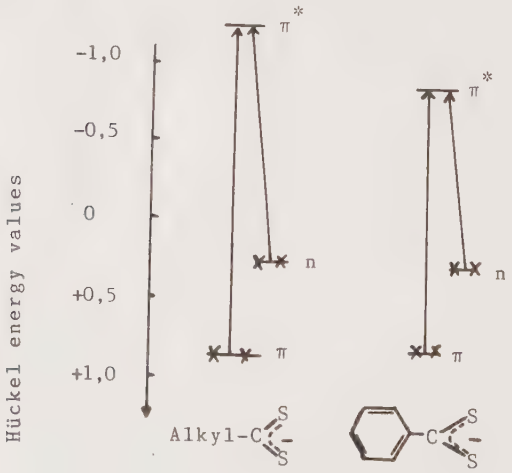



Abb. 7. Hückel-Energie-Werte von Dithioestern[70]

Tab. 6. UV-VIS-Spektrum von 4; (Lsg. $CHCl_3$, $\lambda_{max}$ (nm)(lgε)); zum Vergleich $C_2H_5C(S)SCH_3$ [70] angegeben.

| $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3$ | $C_2H_5C(S)SCH_3$ |
|---|---|
| $(n - \pi^*)$ = 455 (0,97) | $(n - \pi^*)$ = 456 (1,11) |
| $(\pi - \pi^*)$ = 308 (3,51) | $(\pi - \pi^*)$ = 304 (4,03) |

3.1.4. Massenspektrum

Obwohl das Massenspektrum unter FD-Bedingungen aufgenommen wurde, zeigt es starke Fragmentierungstendenzen. Deutlich ist jedoch der Molekülpeak zu erkennen, weiterhin neigt der Ester zu einer Dimerisierungsreaktion. Als weiteres Kennzeichen ist der $(M+SnPh_3)^+$-Peak anzusehen, der auch bei den Triphenylstannandithiocarbonsäureestern beobachtet werden kann. Als Hauptfragmentierungsweg dürfte der schrittweise Abbau des Estermoleküls angesehen werden. In Tab. 7 sind die wichtigsten Fragmente und ihre relativen Intensitäten angegeben.

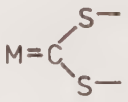
Tab. 7. Charakteristische Peaks von 4 (FD, bez. auf $^{120}Sn$)

| m/e | Zuordnung | Intens. | m/e | Zuordnung | Intens. |
|---|---|---|---|---|---|
| 968 | $(M_2)^+$ | 12,6 | 469 | $(M - CH_3)^+$ | 56,3 |
| 935 | $(M_2 - S)^+$ | 25,1 | 407 | $(M - CS_2)^+$ | 62,3 |
| 903 | $(M_2 - 2S)^+$ | 21,1 | 392 | $(M - CS_2CH_3)^+$ | 51,7 |
| 836 | $(M + SnPh_3)^+$ | 15,9 | 351 | $(Ph_3Sn)^+$ | 21,2 |
| 484 | $(M)^+$ | 100,0 | 133 | $(-(CH_2)_3CS_2CH_3)^+$ | 98,7 |

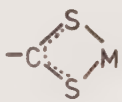
## 4. Koordination der Triphenylstannandithiocarbonsäureester an Metallhexacarbonyle

### 4.1. Darstellung und Eigenschaften der Triphenylstannandithioester-Komplexe

Nachdem die Synthese von organoschwefelverbrückten Dizinnverbindungen gelungen war, sollte noch das Komplexierungsverhalten dieser Ester an Übergangsmetallen untersucht werden. Über die Koordination rein organischer Dithiocarbonsäureester ist in der Literatur anscheinend noch wenig bekannt[53]. Dies steht im Gegensatz zu der vielfältigen Chemie der Kohlenstoffdisulfid-Komplexe. So gelang Angelici[75] schon 1975 die Darstellung eines kationischen, zweikernigen Platin-Komplexes mit $CS_2$-Brücke, der die Strukturelemente Dithiocarbenmetall- (I) und Metall-S,S'-dithiolat (II) in sich vereint.

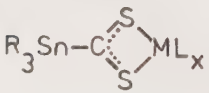


(I)



(II)

Formal die gleiche Brückenfunktion kann das Kohlenstoffdisulfid auch in den einzigen, bisher synthetisierten Metallodithiocarboxylaten eines schweren Hauptgruppenelements einnehmen[29-31,49].

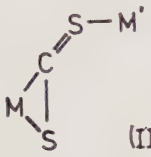


R = Ph

$ML_x$ = $Mn(CO)_4$, $Re(CO)_4$

CpFe(CO) u.a.

Eine weitere mögliche Brückenfunktion des $CS_2$-Liganden zeigt Dixneuf[76] in den heteronuklearen, side-on gebundenen Dithiocarboxylat-Komplexen (III) auf.



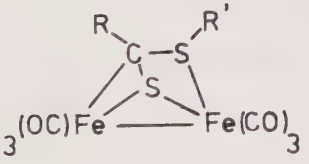
(III)

M = $(PhMe_2P)_2Fe(CO)_2$

M' = $Mn(CO)_2(C_5H_5)$

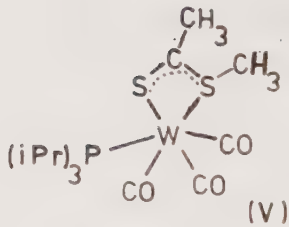
Eine Übersicht der bisher durch eine Strukturanalyse gesicherten Brückenligandenfunktionen des Kohlenstoffdisulfids wird bei Ibers[77] referiert.

Daß auch drei Metallzentren durch den kleinen Komplexliganden verbrückt werden können, wurde dann bei der Molekülstrukturanalyse von $FpC(S)SFpW(CO)_5$ ($Fp = (\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2$) gezeigt[34]. Erst Anfang dieses Jahrzehnts findet auch das Koordinationsverhalten der Dithiocarbonsäureester stärkeres Interesse. So gelang die Darstellung und Strukturaufklärung eines zweifach verbrückten Dithioester-Komplexes[78].

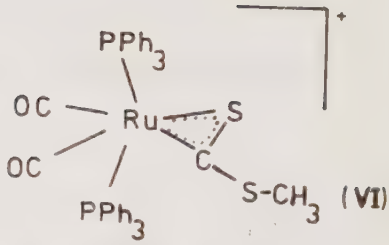


(IV)

Schenk[79] konnte am Beispiel eines Wolframkomplexes zeigen, daß der Dithioester $CH_3C(S)SCH_3$ als allylartiger $4e^-$-Ligand (V) fungieren kann, während er andererseits auch als side-on gebundener Komplexligand (VI) auftreten kann[80].

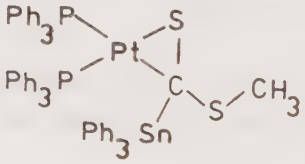



(V)




(VI)

Frühere Arbeiten zeigten, daß die Alkyl-triphenylstannandithiocarboxylate ein sehr selektives Komplexbildungsverhalten aufweisen. So konnten bisher nur die neutralen Stannandithioester-Komplexe mit (Cyclopentadienyl)tricarbonylmangan und Hexacarbonylwolfram erhalten werden[25]. Weiterhin konnte auch ein side-on gebundener Platin-Komplex (VII) von einer australischen Arbeitsgruppe[51] synthetisiert werden.




(VII)

Werden die Triphenylstannandithioester in einer Dunkelreaktion mit den reaktiven THF-Addukten von $Cr(CO)_6$ und $W(CO)_6$ umgesetzt, so erhält man die neutralen Metallkomplexe 5-9:

$$M(CO)_5 \cdot THF + L \xrightarrow{THF} M(CO)_5 \cdot L \qquad (19)$$

5-9 (Zuordnung siehe Tab. 8)

Durch eine etwas modifizierte Aufarbeitungsmethode gelang es, diese Komplexe in kristalliner Form zu erhalten. Die Molybdän-Verbindungen sind nicht zugänglich.

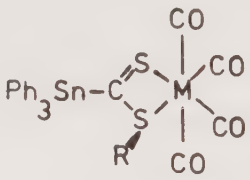
Tab. 8. Physikalische Eigenschaften der Komplexe 5-9

| Verbindung | Schmp. u.Zers. | Ausb. | Farbe |
|---|---|---|---|
| $Ph_3SnC(S)SCH_3 \cdot W(CO)_5$ [23] (5) | 124° | 54% | dunkelrot |
| $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6) | 114° | 48% | dunkelrot |
| $Ph_3SnC(S)SCH_3 \cdot Cr(CO)_5$ (7) | 108° | 34% | rotbraun |
| $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot Cr(CO)_5$ (8) | 101° | 38% | rotbraun |
| $Ph_3SnC(S)SSnPh_3 \cdot W(CO)_5$ (9) | 144° | 24% | braun |

Die Verbindungen sind in kristalliner Form luftstabil; während sie in Lösung mit der Zeit in Ausgangscarbonyl und Bis(triphenylzinn)sulfid zerfallen. Zum Erlangen einer stabilen 18-Elektronenschale fehlen dem $M(CO)_5$-Gerüst zwei Elektronen, die von den Liganden geliefert werden. Aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse wurde eine $\eta^1$-Koordination dieser Komplexe vorgeschlagen[28]. Es ergaben sich auch keine Hinweise auf eine $\eta^1/\eta^2$-Isomerie, wie bei den verwandten Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram-Komplexen[81] postuliert wurde. Um diese Ergebnisse zu erhärten, wurde eine Molekülstrukturbestimmung von 6 (siehe Abschnitt 4.2.6) durchgeführt.

Da die -S-R-Gruppierung in den Triphenylstannandithioester-Komplexen ebenfalls noch als koordinationsfähige Stelle anzusehen ist, sollte versucht werden, solche S,S'-Komplexe darzustellen. Werden die Komplexe 5-8 photochemisch behandelt,

so kann kein Produkt isoliert werden, das mit einer zu erwartenden $M(CO)_4$-Stufe in Einklang zu bringen ist.



Es war nur möglich, Abbauprodukte wie $M(CO)_6$, Bis(triphenylzinn)sulfid und Hexaphenyldistannan zu isolieren. Dies steht im Einklang mit den Versuchen von Busetto[33], der bei der Umsetzung von $Mo(CO)_4(\eta^4\text{-}C_7H_8)$ mit $Cp(CO)_2FeC(S)SCH_3$ die zu 5 analoge Pentacarbonylmolybdän-Verbindung erhielt. Offensichtlich ist der S-Alkyl-Teil der Triphenylstannandithioester nicht mehr in der Lage, an der Koordination teilzunehmen.

Dies steht im Gegensatz zu aliphatischen Dithiocarbonsäureestern $RC(S)SCH_3$, bei denen die Koordination über beide Schwefelatome verwirklicht wurde. Ausgehend von den Tris(acetonitril)tricarbonylmetall-Komplexen gelang die Synthese der durch eine sperrige Phosphin-Gruppe stabilisierten Dithioester-Komplexe $M(CO)_3\{P(i\text{-}Pr)_3\}(\eta^3\text{-}CH_3C(S)SCH_3)$ (M = Cr, Mo, W)[79]. Die für den Wolfram-Komplex (V) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab eine planare Estergruppierung, in der die C-S-Bindungsabstände gegenüber denjenigen der freien Ester[66] deutlich verlängert sind.

## 4.2. Spektroskopische Ergebnisse

### 4.2.1. IR- und Ramanspektren

Die IR-Spektren dieser Komplexe liefern Aussagen über die Zahl der Carbonylgruppen und die Bindungsverhältnisse des Liganden. Bei den Komplexen 5-9 erscheinen in Lösung zwei oder drei Absorptionen, entsprechend einer Pentacarbonylstufe ($C_{4v}$, $A_1(e) + \{B_1\} + E + A_1(a)$); bei der die IR-verbotene $B_1$-Normalschwingung durch Symmetrieerniedrigung sichtbar wird. Die entartete und die axiale $\nu$(CO) fallen zu einer einzigen, sehr intensiven Bande zusammen. Im Festkörperspektrum können aufgrund der geringen Symmetrie alle fünf $\nu$(CO)-Schwingungen als IR-aktive Absorptionen auftreten. Das theoretisch zu erwartende $A_1(e) + E + A_1(a)$-Spektrum findet man nur bei den Methyl- und Benzyldithioester-Komplexen 5 und 6.

Während die Stannandithioester durch eine intensive $\nu$(CS)-Absorption bei 1050 $cm^{-1}$ und weitere Banden bei 810 und 390 $cm^{-1}$ gekennzeichnet sind, fehlen solche charakteristischen Absorptionen der Dithiocarboxylatgruppe in den Komplexen 5-9. Ein eventuelles Auftreten dieser Bande steht je nach Intensität in direktem Verhältnis zum Grade der Verunreinigung mit Ausgangsligand. Auf die grundsätzliche Bedeutung der starken Schwingungskopplung in Dithiocarboxylaten, die zu scheinbaren Anomalien führt, hat Mattes[82] hingewiesen. Dem gleichen Problem begegnet man in den IR-Spektren der Stannandithiocarboxylato[30] und Phosphoniodithiocarboxylato-Komplexe[83].

Man erkennt jedoch in allen Spektren eine Bande mittlerer Intensität bei 850 - 870 $cm^{-1}$, die sicherlich einen $\nu$(CS)-Anteil enthält.

In den Ramanspektren bereitet die Zuordnung der $\nu$(CS) in den Komplexverbindungen natürlich ähnliche Schwierigkeiten. Auch hier ist die Zuordnung etwas willkürlich, doch dürfte der Schwingung bei 864 $cm^{-1}$ ein gewisser $\nu$(CS)-Anteil beigemessen werden.

### 4.2.2. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Die $^{1}H$-NMR-Spektren der Chrom- und Wolframkomplexe unterscheiden sich von denen der entsprechenden Dithiocarbonsäureester nur unwesentlich. So sind geringe Verschiebungen in der Lage des C(S)S-$CH_2$-Signals zu beobachten ($\pm$ 0,2 ppm), wobei bei den Methylester-Komplexen eine Tieffeldverschiebung und bei den Benzylester-Komplexen eine entsprechende Hochfeldverschiebung erfolgt.

In den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren sind signifikantere Veränderungen im Vergleich zu den freien Estern zu beobachten. Dies trifft überraschenderweise weniger auf das C(S)S-Signal zu, das sich lagekonstant verhält als vielmehr auf das S-Alkyl-Signal. Hier erhält man bei den Komplexen 5-8 eine paramagnetische Verschiebung von $\leq$ 5 ppm. Im Phenylkohlenstoff-Bereich ändern sich weder die Lage noch die Kopplungskonstanten im Vergleich zu den freien Estern. Dies zeigt, daß die Komplexierung der Ester keinen Einfluß auf den Triphenylzinn-Rest des Moleküls hat.

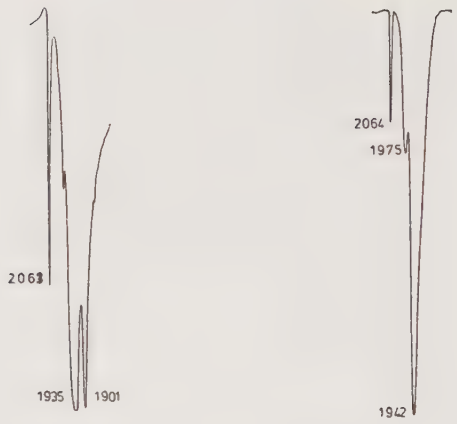
Daß in Verbindung 9 geringe Unterschiede zu den übrigen Metallkomplexen vorliegen, erkennt man vor allem an der deutlichen Tieffeldverschiebung des $C_1$-Signals und den etwas größeren Kopplungskonstanten. Leider sind diese Werte nicht mit denen des unkoordinierten Esters 3c vergleichbar, da von diesem aufgrund seiner geringen Löslichkeit kein $^{13}C$-Spektrum erhalten werden konnte.

Die $^{119}Sn\{^1H\}$-NMR-Signale der Komplexe weisen gegenüber den freien Dithioestern eine deutliche Tieffeldverschiebung, aber nur eine geringe Abhängigkeit vom Metallsubstituenten auf.

### 4.2.3. Massenspektren

Die massenspektroskopische Molmassebestimmung muß wie bei den Triphenylstannandithiocarbonsäureestern mit der Felddesorptions-Methode durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den Dithioestern, die selbst unter diesen Bedingungen jeweils starke Fragmentierungen aufweisen, wird bei den Komplexen in der Regel nur der Molekülpeak erhalten.

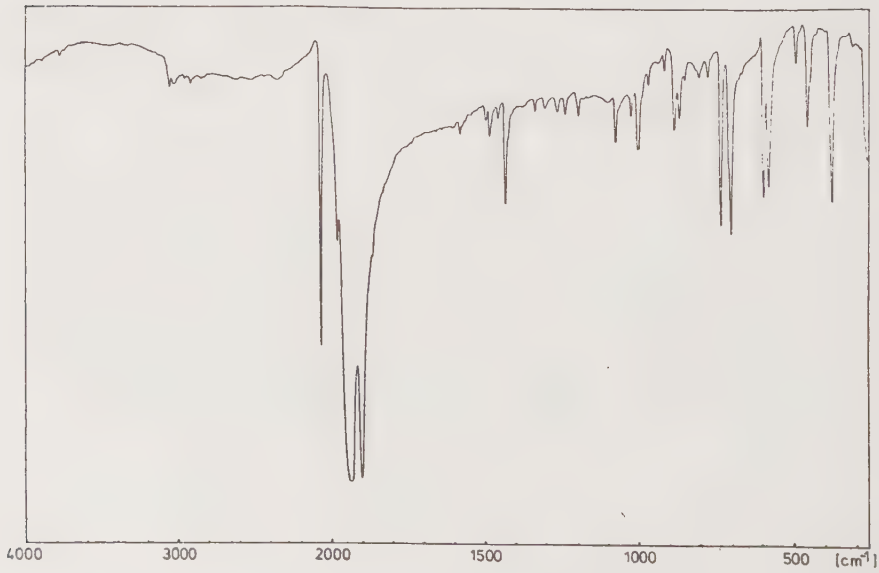
Eine Ausnahme macht hier die Verbindung 9, bei der es nicht gelingt, den Molekülpeak nachzuweisen. Als Massenpeaks mit den stärksten Intensitäten treten Bis(triphenylzinn)sulfid und dessen Additionsprodukt mit dem Triphenylzinn-Radikal auf. Weiterhin erhält man in geringer Intensität den Massenpeak des freien Esters 3c, der einer Messung nicht zugänglich ist.




a) b)

Abb. 8. IR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6) im Bereich 2200 - 1800 $cm^{-1}$; a) fest, KBr; b) Lösung ($CHCl_3$)

Abb. 9. IR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6) im Bereich 4000 - 250 $cm^{-1}$; fest, KBr



Tab. 9. Spektroskopische Daten der Komplexe 5-9

(IR, $\nu(cm^{-1})$; Raman, $\nu(cm^{-1})$; UV, $CHCl_3$)

| $Ph_3SnC(S)SR \cdot M(CO)_5$ | | R = $CH_3$<br>M = W 5 | R = $CH_2Ph$<br>M = W 6 | R = $CH_3$<br>M = Cr 7 | R = $CH_2Ph$<br>M = Cr 8 | R = $SnPh_3$<br>M = W 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CO), fest, KBr | | 2069 m<br>1950 vs<br><br>1915 vs | 2063 s<br><br>1935 vs<br>1901 vs | 2060 s<br>1955 w<br>1930 vs<br>1905 vs | 2058 m - s<br>1952 w<br>1940 vs<br>1910 vs | 2064 m<br><br>1938 vs, b |
| $\nu$(CO), $CHCl_3$ | $A_1$(e)<br>E ($+A_1$)<br>$A_1$(a) | 2070 m - s<br>1952 vs | 2063 m - s<br>1935 vs<br>1901 m | 2059 m<br>1951 vs<br>1920 m | 2057 m<br>1945 vs<br>1916 w | 2064 m<br>1935 vs |
| $\nu$(CS) | $\nu_1$<br>$\nu_2$<br>$\nu_3$ | <br>850/870 m<br>400 s | 968 sh<br>867/880 m<br>370 m - s | 960 m<br>855 m<br>374 s | <br>855 m<br>376 m | <br>845 s<br>370 s |

Fortsetzung Tab. 9.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CS) (Raman, fest)[a] | b) | 878,9 (1,5)?<br>862,9 (1,5)<br>421,9 (2,5)? | 853,5 (6,0)<br>387,1 (10,0) | b) | b) |
| UV | | | | | |
| $\lambda_{max}$ (nm) (lg$\varepsilon$) $n - \pi^*$ | 495 (2,5)[c] | 498 (2,2)[c] | 507 (3,2) | 488 (4,31) | b) |
| $^1A_1 - {}^1E$ | 365 (2,0) | 350 (1,5) | 372 (2,8) | 370 (4,0) | |
| $\pi - \pi^*$ | 310 (2,3) | 315 (2,2) | 317 (3,5) | 312 (3,8) | |
| $M - \pi^*CO(CT)$ | 284 (2,1) | 288 (3,0) | 280 (3,3) | 285 (4,0) | |

a) relative Intensitäten in Klammern

b) keine Meßdaten verfügbar

c) n-Hexan-Lösung

Tab. 10. $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Komplexe 5-9; ($CDCl_3$, int. TMS, δ (ppm))

| $Ph_3SnC(S)SR \cdot W(CO)_5$ | R = $CH_3$<br>M = W 5 | R = $CH_2Ph$<br>M = W 6 | R = $CH_3$<br>M = Cr 7 | R = $CH_2Ph$<br>M = Cr 8 | R = $SnPh_3$<br>M = W 9 |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{1}H$: C(S)$SCH_2$- [a] (s) | 2,77 ($CH_3$) | 4,52 | 2,80 ($CH_3$) | 4,54 | |
| Ph (mc) | 7,3 - 7,8 | 7,0 - 7,7 | 7,0 - 7,7 | 7,0 - 7,7 | 7,0 - 7,8 |
| $^{13}C\{^{1}H\}$: C(S)$SCH_2$- | 23,5 ($CH_3$) | 44,8 | 23,9 ($CH_3$) | 44,9 | |
| Phenyl: $C_1$ [a] | 136,6 | 136,6 | 136,7 | 136,8 | 139,1 |
| $C_2/C_6$ ($^{2}J$) [b] | 136,7 (40,4) | 136,8 (40,7) | 136,5 (44,4) | 136,4 (44,7) | 136,5 (43,8) |
| $C_3/C_5$ ($^{3}J$) [b] | 129,4 (56,9) | 129,5 (56,4) | 128,5 (58,4) | 128,4 (58,7) | 128,5 (59,0) |
| $C_4$ ($^{4}J$) [b] | 130,2 (11,6) | 130,3 (11,5) | 129,3 (13,0) | 129,6 (12,6) | 129,5 (12,2) |
| $CO_{cis}$ | 197,2 | 197,2 | 211,5 | 211,5 | 192,2 |
| $CO_{trans}$ | 203,5 | 203,5 | 215,1 | 215,0 | 195,8 |
| C(S)S | 263,8 | 265,5 | 263,7 | 266,8 | 264,6 |
| $^{119}Sn\{^{1}H\}$: $C_6D_6$, ext. $Me_4Sn$ | - 148 | - 146,2 | - 145,4 | - 145,9 | nicht gem. |

a) keine Zinn-Kopplungen beobachtet

b) Mittelwerte von $^{n}J(^{119,117}Sn-^{13}C)$ (Hz)

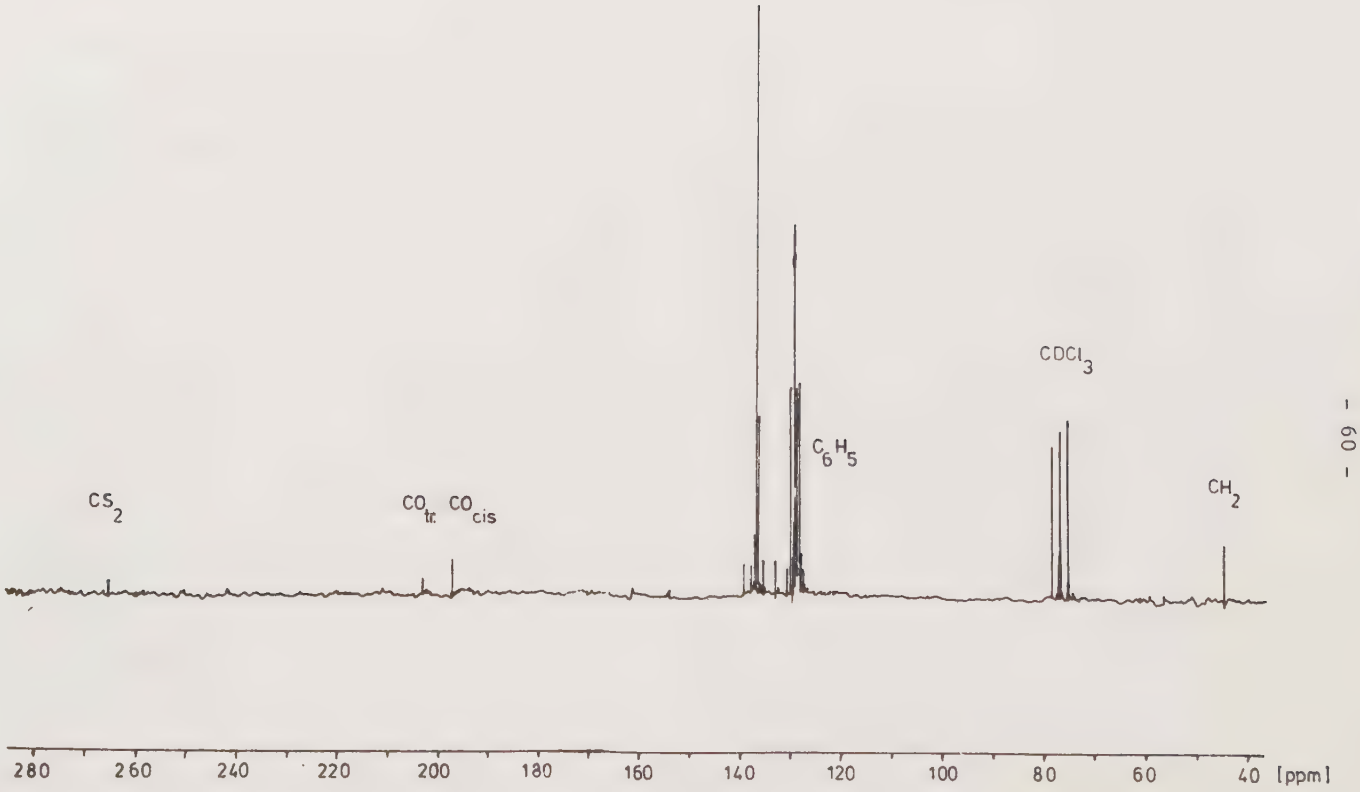
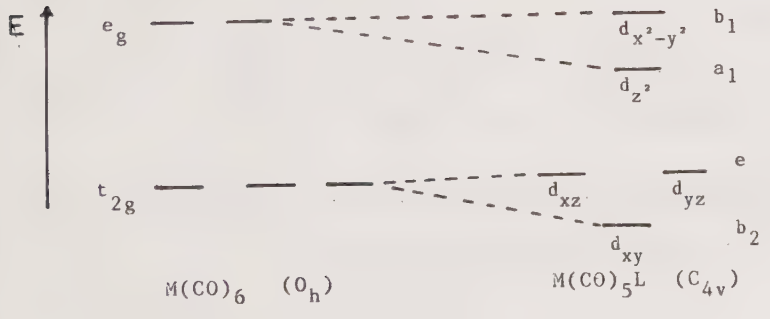



Abb. 10. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6) ($CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz)

4.2.4. Elektronenspektren

In den UV-Spektren der Komplexe 5-8 können jeweils vier Übergänge beobachtet werden. Dies sind einmal die $\pi - \pi^*$- und $n - \pi^*$-Übergänge des Dithioester-Liganden, die gegenüber den freien Verbindungen eine hypsochrome Verschiebung bis zu 50 $cm^{-1}$ aufweisen. Diese Verschiebung macht sich auch in der geänderten Farbe der Komplexe bemerkbar. Durch die Substitution eines CO-Liganden in den Hexacarbonyl-Komplexen erfahren diese eine Symmetrieerniedrigung von $O_h$ nach $C_{4v}$ (lokale Symmetrie am Metall). Dies führt zu einer Aufspaltung der entarteten $t_{2g}$- und $e_g$-Orbitale des Metalls (siehe Abb. 11) und zu dem Übergang $^1A_1\ (e^4b_2^2) \longrightarrow {}^1E(e^3b_2^2a_1^1)$. Die kurzwelligste Bande kann einem CT-Übergang vom Metall in das antibindende $\pi^*$-Orbital eines CO-Liganden zugeordnet werden.

Abb. 11. Kristallfeld-Diagramm für Komplexe mit $O_h$- und $C_{4v}$-Symmetrie[84] ($\Delta_L \ll \Delta_{CO}$)



## 4.3. Kristallstruktur von Pentacarbonyl(benzyl-triphenyl-stannandithiocarboxylat)wolfram

Durch Umkristallisation aus n-Hexan gelang es, rote säulenförmige Kristalle des Komplexes 6 zu erhalten. Aufgrund der spektroskopischen Daten wurde eine $\eta^1$-Koordination über den Thion-Schwefel angenommen. Diese Koordinationsform ist in der Schwefelchemie nicht ungewöhnlich, doch es gibt bisher nur eine gesicherte Struktur eines Dithiocarboxylat-Komplexes, $(CO)_2CpFe(\overline{S)SFeCp(CO)_2}W(CO)_5$, bei dem dieser Koordinationstyp verwirklicht ist[34].

Der einzige bisher bekannte Komplex eines Triphenylstannandithioesters, dessen Struktur aufgeklärt wurde, ist ein side-on gebundener $\eta^2$-Komplex des Platins[51]. Die jetzt gefundene Molekülstruktur* von 6 bestätigt die angenommene $\eta^1$-Koordination. Außer einer geringfügigen Aufweitung der C-S-Abstände und einer Verringerung des Winkels S1-C1-S2 um 6° verändern sich die Molekülparameter des Liganden wenig. Überraschend ist der Wechsel der Ligandenkonformation von s-cis nach s-trans, der zu einer beträchtlichen sterischen Hinderung der Benzyl- und einer Zinn-Phenylgruppe (C31 - C36) führt. Es kommt hier zu einer Winkelaufweitung (C1-Sn-C31) um 5° gegenüber dem freien Ester.

---

* Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. W. Hiller, Universität Tübingen, durchgeführt.

Tab. 11. Abstände und Winkel in $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 12; in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

| Abstände in pm | | Winkel in Grad | |
|---|---|---|---|
| Sn-C1 | 218,5(5) | Sn-C1-S1 | 115,7(2) |
| S1-C1 | 163,8(5) | Sn-C1-S2 | 124,1(3) |
| S2-C1 | 170,8(5) | S1-C1-S2 | 119,6(3) |
| W-S1 | 250,2(1) | C1-S2-C2 | 105,9(3) |
| S2-C2 | 181,9(6) | W-S1-C1 | 118,9(2) |
| W-C3 | 196,6(5) | C4-W-C5 | 178,7(2) |
| C3-O3 | 116,4(7) | C6-W-C7 | 176,8(3) |
| W-C4 | 204,4(5) | C1-Sn-C31 | 113,3(2) |
| C4-O4 | 112,6(7) | | |
| W-C5 | 203,6(6) | | |
| C5-O5 | 114,8(8) | | |
| W-C6 | 200,1(6) | | |
| C6-O6 | 115,8(7) | | |
| W-C7 | 201,6(7) | | |
| C7-O7 | 115,8(9) | | |

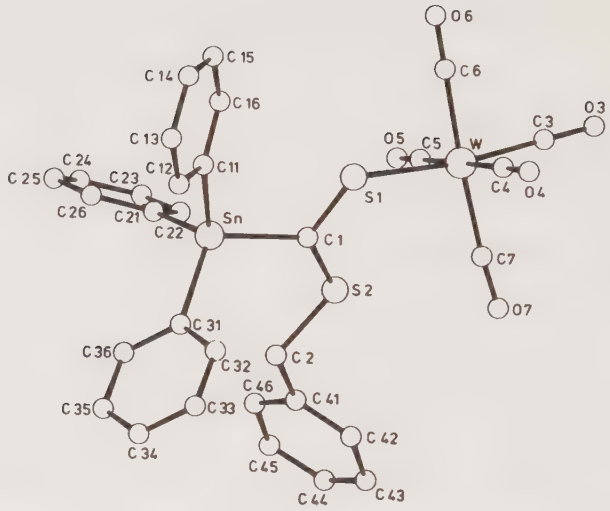



Abb. 12. Molekülstruktur von Pentacarbonyl(benzyl-triphenyl-stannandithiocarboxylat)wolfram (6)

Die beiden Substituenten an S1 und S2 nehmen genau die entgegengesetzte Position wie in dem Ferriodithiocarboxylat-Komplex ein. Der W-S1-Abstand ist in 6 gegenüber diesem Komplex um 6 ppm verkürzt. In Abb. 13 wird die $\mu_3$-$CS_2$-Brücke des Ferrio-Komplexes kurz charakterisiert. Von den eigentlich 6 entsprechenden Metallodithioester-Komplexen, z.B. $Cp(CO)_2FeC(S)SCH_3 \cdot M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W), sind keine Strukturdaten bekannt[85].

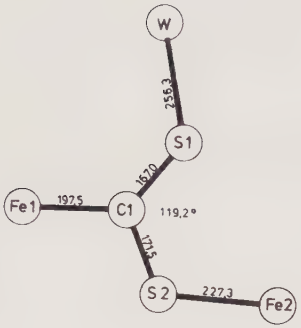



Abb. 13. $\mu_3$-$CS_2$-Brücke in $(CO)_2CpFeC(\overline{S)SFeCp(CO)_2W}(CO)_5$ [34)]

Busetto findet bei dem Ferriodithioester-Komplex, daß die Dithiocarboxylat-Gruppe bzw. der Thion-Schwefel gute Donoreigenschaften als Ligand besitzt. So erhält man für die in trans-Stellung befindliche CO-Gruppe einen deutlich kürzeren Metall-Kohlenstoff-Abstand (197 pm), während der entsprechende C-O-Abstand verlängert ist (116 pm). Der mittlere Wolfram-Kohlenstoff-Abstand beträgt in dem Molekül 204 pm bzw. der entsprechende Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand 116 pm.

Analoge Verhältnisse sind bei 6 anzutreffen. Zusätzlich findet man aber eine Verkürzung der W-C6- und W-C7-Abstände und die entsprechende Verlängerung der C-O-Abstände. Dies dürfte jedoch eher sterische Gründe haben, da diesen beiden Carbonylgruppen die größten Abweichungen von der idealen pseudooktaedrischen Umgebung aufweisen.

## 5. Koordinationsverhalten von Methyl-(3-triphenylstannyl) propandithiocarboxylat

### 5.1. Darstellung und Eigenschaften des $W(CO)_5$-Komplexes

Nach der erfolgreichen Synthese der Triphenylstannandithioester-Komplexe sollte auch das Koordinationsvermögen des zinnsubstituierten Propandithiocarbonsäuremethylesters untersucht werden. Wird photochemisch aktiviertes Hexacarbonylwolfram nach Reaktionsgleichung (19) mit dem Dithioester 4 umgesetzt, so erfolgt, wenn auch in geringen Ausbeuten, die Bildung des $W(CO)_5$-Addukts $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3 \cdot W(CO)_5$ (10). Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird in analoger Weise wie bei den Triphenylstannandithioester-Komplexen durchgeführt.

### 5.2. Spektroskopische Ergebnisse

#### 5.2.1. IR-Spektren

Wie bei den Dithioester-Komplexen 5-9 erkennt man in Lösung drei Absorptionen, entsprechend einer Pentacarbonylstufe ($C_{4v}$; $A_1(e) + E + A_1(a)$). Im Festkörperspektrum treten aufgrund der geringen Symmetrie alle fünf IR-aktiven Absorptionen auf. In den Spektren erkennt man noch eine Bande bei 1975 $cm^{-1}$, die Hexacarbonylwolfram ($O_h$; $T_{1u}$) zuzuordnen ist, das durch Sublimation nicht vollständig entfernt werden kann.

Die $\nu$(C=S)-Schwingungsbande ist in 10 ebenfalls nicht mehr zu beobachten, während $\nu$(CS) bei 900 $cm^{-1}$, wenn auch mit verringerter Intensität, erscheint.

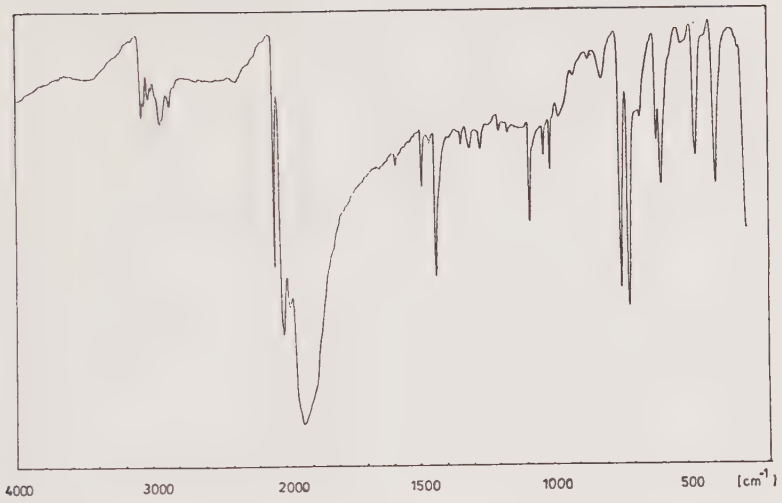



Abb. 14. IR-Spektrum von $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3 \cdot W(CO)_5$ (10)
(fest, KBr, Bereich: 4000 - 250 $cm^{-1}$)

5.2.2. $^1H$- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren

Das $^1H$-NMR-Spektrum von 10 zeigt keine nennenswerten Unterschiede zu dem des freien Esters 4. Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum sind auch keine große Verschiebungen zu beobachten. Überraschend ist jedoch die Zunahme der $^nJ(^{119,117}Sn\text{-}C)$-Kopplungskonstanten bei den β- und γ-Kohlenstoffatomen. Offensichtlich wirkt sich hier die Komplexierung des Dithioesters aus. Bei den Phenylkohlenstoff-Signalen sind wie erwartet kaum Änderungen aufgetreten. Nur die Zuordnung des $C_1$-Signals bereitet Schwierigkeiten, vermutlich fällt es mit dem ortho-Kohlenstoffsignal zusammen.

Tab. 12. Wichtige spektroskopische Daten von $Ph_3SnC_\alpha H_2C_\beta H_2C_\gamma H_2C(S)SCH_3 \cdot W(CO)_5$ (10) (Lsg. $CDCl_3$, $\delta$ (ppm); $^nJ(Sn-C)^{a)}$ (Hz))

| | |
|---|---|
| IR: | |
| $\nu$(CO); fest, KBr 2070 s | $\nu$(CO); $CHCl_3$ 2071 s |
| 1924 vs, b | 2008 m |
| | 1938 vs, b |
| $^1H$[b]: | $^{13}C\{^1H\}$: |
| $C_\alpha H_2$ 1,4 - 1,6 mc | $C_\alpha H_2$ ($^1J$) 10,2[c] |
| $C_\beta H_2$ 2,1 - 2,3 mc | $C_\beta H_2$ ($^2J$) 28,3 (30,9) |
| $C_\gamma H_2$ 3,2 t (7,1) | $C_\gamma H_2$ ($^3J$) 54,3 (93,0) |
| S-$CH_3$ 2,6 s | S-$CH_3$ 20,7 |
| Phenyl 7,3 - 7,6 mc | Phenyl: $C_1$ -[c] |
| | $C_2/C_6$ ($^2J$) 137,0 (35,0) |
| | $C_3/C_5$ ($^3J$) 128,7 (48,8) |
| | $C_4$ ($^4J$) 129,4 ( 9,0) |
| | C(S)S -[d] |
| | $CO_{cis}$ 191,1 |
| | $CO_{trans}$ 194,8 |

a) Mittelwerte der $^nJ(^{119,117}Sn-^{13}C)$-Kopplungen

b) keine Zinn-Kopplungen beobachtet

c) keine Zuordnung möglich

d) nicht beobachtet

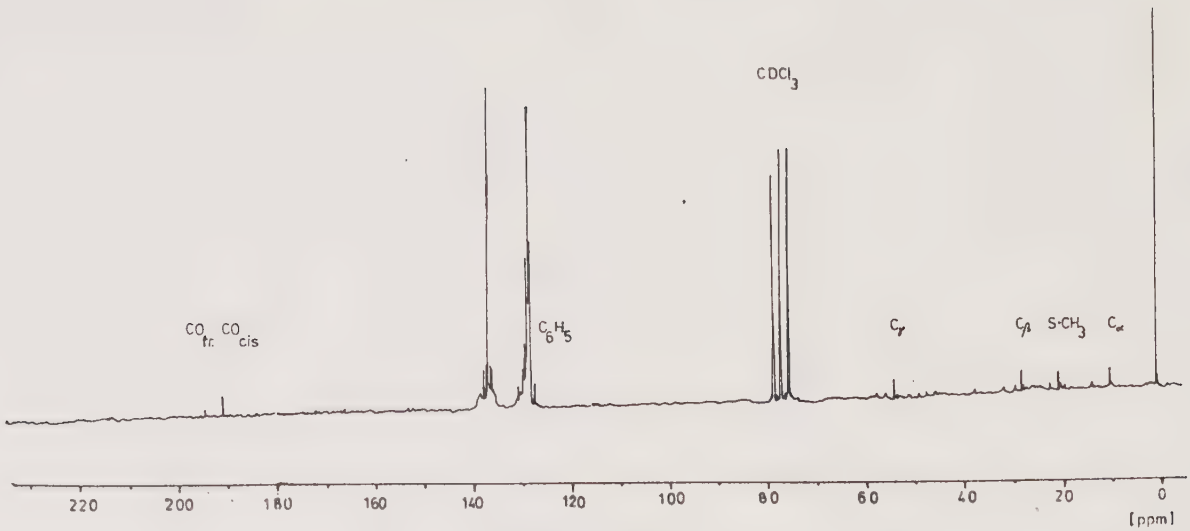



Abb. 14. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_3Sn(CH_2)_3C(S)SCH_3 \cdot W(CO)_5$ (10) ($CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz)

## 6. Reaktionsverhalten von Triphenylstannandithiocarboxylaten gegenüber elektronenreichen Alkinen

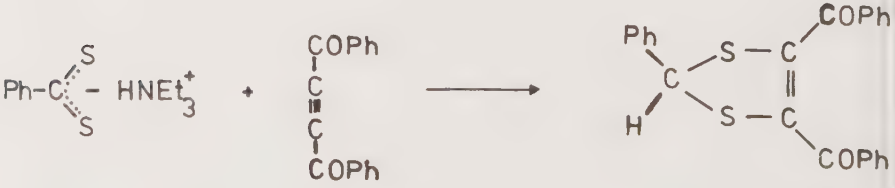
Es ist bekannt, daß organische Dithiocarbonsäureester in einer (3+2)-Cycloaddition mit elektronenreichen Alkinen unter 1,2-Alkylverschiebung zu 2,2-disubstituierten 1,3-Dithiolenen reagieren können[86-88].

$R^1$ = Me, Ph

$R^2$ = Allyl, Benzyl, Propargyl u.a.

(20)

Im Falle des p-Nitrobenzyl-dithiobenzoats wurde von dessen Cyclisierungsprodukt eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt[88]. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Dithiobenzoat-Anionen. So erhält man bei der Reaktion von Triethylammoniumdithiobenzoat mit Dibenzoylacetylen das kristalline 4,5-Dibenzoyl-2-phenyl-1,3-dithiolen[89].



(21)

Ferner konnte Levesque[90] zeigen, daß nicht nur die Salze der Dithiocarbonsäuren, sondern auch die freien Säuren selbst zu 1,3-Dithiolenen abreagieren können. Diese Reaktionen wurden unter radikalischen Bedingungen durchgeführt und zeigten deshalb in der Produktbildung eine starke Abhängigkeit von den Lösungsmitteln und Reaktanten.

Interessant war nun die Frage, ob dieser Reaktionstyp sich auf Triphenylstannandithiocarbonsäureester übertragen läßt und ob die zu (21) analoge Reaktion ebenfalls durchführbar ist. Werden die Triphenylstannandithioester 3a, 3b nach (20) umgesetzt, so sind bei so langen Reaktionszeiten in polaren Lösungsmitteln Abbaureaktionen unausweichlich. Werden diese Umsetzungen bei höherer Temperatur durchgeführt, so beschleunigen sich nur die Abbaureaktionen zum Bis(triphenylzinn)-sulfid. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung gelang es nicht, einheitliche Produkte aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Es wurde nur ein Teil der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung isoliert, während das entstandene gelbe Öl nicht aufgetrennt werden konnte. Die $^1$H-NMR-Spektren zeigen ein Produktgemisch an. Daß eine Addition an das Alkin erfolgt sein muß, erkennt man daran, daß für die Ester-Methylgruppen verschiedene Signale auftreten, die aber nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Nach diesen fehlgeschlagenen Umsetzungen sollte die zu Gleichung (21) analoge Reaktion geprüft werden. Dies ist mit Schwierigkeiten verbunden, da weder die freie Triphenylstannandithiocarbonsäure noch deren Ammoniumsalze bekannt sind. Deshalb wurde als erstes die Darstellung von $Ph_3SnCSSH$ versucht.

Diese Bemühungen blieben jedoch erfolglos. Weder bei der schonenden Hydrolyse der Grignard-Verbindung $Ph_3SnCS_2MgCl$ noch der Lithium-Verbindung $Ph_3SnCS_2Li$ gelang die Isolierung und eindeutige Charakterisierung. Ebensowenig führte die Stabilisierung über das Triethylammonium-Salz zum Ziel, obwohl es einige spektroskopische Hinweise auf dessen Vorliegen gibt.

Bei der direkten Umsetzung der Lithium-Verbindung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester erfolgte Polymerisation, so daß es nicht gelang, ein 1,3-Dithiolen abzufangen.

# E X P E R I M E N T E L L E R  T E I L

## 1. Allgemeine Vorbemerkungen

### 1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Argonatmosphäre. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und argongesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Die Bestrahlung der Metallcarbonyl-Komplexe zur photochemischen Substitution wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe "TQ 150 Hanau" unter schwachem Argonstrom durchgeführt. Zur Aktivierung des Magnesiums für die Grignard-Synthesen diente das Ultraschallbad "Sonorex TK 52" der Fa. BANDERLIN.

### 1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$Ph_3SnCl$ war ein Geschenk der Firma Schering AG, Bergkamen. $Ph_3SnH$[91], $Ph_3SnCH_2I$[92], $Ph_3SnCH_2CH{=}CH_2$[93], $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$[38,94] und $(CO)_5MnCH_2CH{=}CH_2$[39] wurden nach Literaturmethoden dargestellt. Die Metallcarbonyle wurden nach den bekannten Hochdrucksynthesen gewonnen und durch Sublimation gereinigt[95-97]. Die Carbonylmetall- und (Cyclopentadienyl)carbonylmetallhalogenide erhält man nach Literaturvorschriften[98,99]. Die aktivierten Metallcarbonylderivate $M(CO)_5{\cdot}THF$ (M = Cr, Mo, W) entstehen durch Bestrahlen einer THF-Lösung der Metallhexacarbonyle bei Raumtemperatur[84,100].

## 1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysegerät der Fa. CARLO ERBA, Modell 1104. Für die Schwefelbestimmung werden die Verbindungen nach Schöniger aufgeschlossen und das entstehende Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[101].

## 1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: PERKIN-ELMER-Spektralphotometer des Typs 598 mit Datenstation 3600

Raman: JOBIN YVON, DIVISION D'INSTRUMENTS S.A. , mit COHERENT INNOVA 90 Laser (Krypton, $\lambda$ = 647,1 nm) und NICOLET-Rechner 1280

UV-VIS: Acta M VII Spektralphotometer von BECKMAN

NMR: $^{1}H$-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: BRUKER WP 80, WP 80 DS, WH 90 und AC 80

MS: MAT 711 A von VARIAN, Bremen (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß; bzw. FD-Methode, 8 kV, 50°C; Ber. für $^{52}Cr$, $^{55}Mn$, $^{56}Fe$, $^{98}Mo$, $^{120}Sn$, $^{184}W$ und $^{187}Re$)

Röntgenstrukturbestimmung:

Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. ENRAF-NONIUS (monochromatische Mo-$K_{\alpha}$-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.

## 2. Versuche zur Darstellung der Triphenylstannylalkyl-Übergangsmetall-Komplexe

### 2.1. Darstellung der Carbonylmetallate

Zur Darstellung der Carbonylmetallate wurden je nach Ausgangscarbonyl unterschiedliche Reduktionsmethoden angewandt.

#### 2.1.1. Reduktion mit Natriummetall $\{Mn_2(CO)_{10}\}$

Zu 1,95 g (5 mmol) $Mn_2(CO)_{10}$, gelöst in 50 ml THF, wird im Überschuß Natriumgranulat zugegeben und bei RT gerührt (ca. 3 h, IR-spektroskopische Kontrolle). Die grüne Carbonylmetallat-Lösung wird über eine Glasfritte in ein argongefülltes Schlenkrohr überführt und mit den Reaktionspartnern umgesetzt.

#### 2.1.2. Reduktion mit Natriumamalgam $\{(CpFe(CO)_2)_2, Re_2(CO)_{10}\}$

Einproz. Natriumamalgam wird nach Literaturvorschrift[98,102] dargestellt und mit der Carbonylverbindung (5 mmol) in THF-Lösung umgesetzt. Diese Reaktionslösung wird dann mit frischem Quecksilber geschüttelt (um feinverteiltes Amalgam-Quecksilber aufzunehmen, was aber nie vollständig gelang) und dann mit den Halogenalkyl-Zinnverbindungen $Ph_3SnCH_2I$ (1) und $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$ (2) umgesetzt.

2.1.3. Reduktion mit Natrium-Kalium-Legierung $\{(CpMo(CO)_3)_2\}$

$NaK_{2,8}$-Legierung wird nach der Literaturmethode[103] hergestellt. 5 mmol dimeres Metallcarbonyl werden mit einem geringen Überschuß an Alkalimetall reduziert und das verbleibende Metall über eine Fritte mit trockenem Seesand abgetrennt. Die Lösung des Carbonylmetallats wird direkt zur Umsetzung verwendet.

3. Darstellung der Triphenylstannandithiocarbonsäureester

3.1. Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3b) und Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3d)

3,86 g (10 mmol) $Ph_3SnCl$ werden mit einem Überschuß an oberflächenaktiviertem Alkalimetall (Li,Na, K) in 50 ml frisch destilliertem THF reduziert, wobei die Temperatur deutlich ansteigt. Die Reduktion ist beendet, sobald die Lösung eine dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Nach Abtrennen des überschüssigen Alkalimetalls gibt man zu dieser Lösung im Verlauf von 30 Minuten 10 mmol $CS_2$, das in 10 ml Dioxan gelöst ist, zu. Die Lösung wird anschließend über eine kurze Chromatographiesäule (Kieselgel, THF) gereinigt. Das Alkylhalogenid wird in geringem Überschuß zugegeben und die Lösung noch 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Ether aufgenommen. Die Lösung wird eingengt und das Produkt nach Chromatographie (Kieselgel, Ether) aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert.

Benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3b)

Ausb. 3,31 g (64 %), violette Prismen, Smp. 96°C (65°C[51])

$C_{26}H_{22}S_2Sn$ (517,27)

Ber. C 60,37 H 4,29 S 12,40

Gef. C 60,48 H 4,14 S 12,62

Molmasse 518 (FD)

Triphenylstannylmethyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3d)

Ausb. 2,12 g (27 %), hellviolette Kristalle, Smp. 122°C

$C_{38}H_{32}S_2Sn_2$ (790,17)

Ber. C 57,76 H 4,08 S 8,11

Gef. C 57,91 H 4,19 S 7,96

Molmasse 792 (FD)

3.2. Triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat (3c)

Die Reduktion des Triphenylzinnchlorids und die anschließende Addition an Kohlenstoffdisulfid erfolgt analog der Vorschrift in Abschn. 3.1. Nach der chromatographischen Reinigung (Kieselgel, THF/Ether) wird 20 mmol Triphenylzinnchlorid zugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit fällt das Produkt langsam aus der Reaktionslösung aus. Es wird abgefrittet, mehrmals mit kaltem THF gewaschen und aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 2,85 g (37 %), violette Rhomben, Smp. 204°C

$C_{37}H_{30}S_2Sn_2$ (776,15)

Ber. C 57,26 H 3,90 S 8,26

Gef. C 57,53 H 4,07 S 8,33

4. (3-Triphenylstannyl)propandithiocarbonsäuremethylester (4)

Zu 1,46 g (50 mmol) Magnesiumpulver (Korngröße 0,1 mm) werden unter Argon 0,2 g (1 mmol) Anthracen, 50 ml THF und 0,1 ml Methyliodid gegeben. Unter Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der sich langsam orangefarbenes Magnesiumanthracen·3 THF abscheidet. Die Mischung wird nun 2 h im Ultraschallbad behandelt[72]. Die Lösung wird abgekühlt, mit 2,14 g (5 mmol) $Ph_3Sn(CH_2)_3Cl$ versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt, unterbrochen durch wiederholtes Aktivieren im Ultraschallbad. Die Reaktionslösung wird auf -10°C abgekühlt und 0,76 g (10 mmol) $CS_2$ langsam zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Lösung merklich dunkler wird. Nach 3 h gibt man 0,71 g (5 mmol) Iodmethan hinzu und rührt noch eine Stunde. Anschließend wird mit $NH_4Cl$-Lösung hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach chromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, Toluol/THF) und Einengen der THF-Phase fällt der Dithioester als gelbes Öl an.

Ausb. 0,97 g (40 %)

$C_{23}H_{24}S_2Sn$ (483,24)

Ber. C 57,16 H 5,01 S 13,27

Gef. C 57,51 H 5,20 S 9,71

Molmasse 484 (FD)

5. Komplexbildung der Triphenylstannandithiocarbonsäureester mit Metallhexacarbonylen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

2,5 mmol Triphenylstannandithiocarbonsäureester werden bei Raumtemperatur mit den aktivierten Metallhexacarbonylen (3 mmol) umgesetzt[23]. Dabei sollte das Metallcarbonyl stets in geringem Überschuß vorliegen, weil nicht umgesetzter Dithioester sich nur sehr schwer vom Reaktionsprodukt abtrennen läßt. Die Reaktion ist nach 2 h beendet. Die Lösung wird eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, THF/n-Hexan). Das rotbraune Produkt, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels anfällt, wird aus n-Hexan umkristallisiert. Möglicherweise mitgeschlepptes Metallhexacarbonyl kann durch Sublimation abgetrennt werden.

5.1. Pentacarbonyl(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)-wolfram (5)[23]

Ansatz: 1,10 g (2,5 mmol) 3a, 1,05 g (3 mmol) $W(CO)_6$;
Ausb. 1,04 g (54 %), rote Nadeln, Smp. 128°C (Zers.)(120°C[23])

$C_{25}H_{18}O_5S_2SnW$ (765,11)

Ber. C 39,24 H 2,37 S 8,38

Gef. C 39,31 H 2,46 S 8,24

Molmasse 766 (FD)

5.2. Pentacarbonyl(benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)-wolfram (6)

Ansatz 1,29 g (2,5 mmol) 3b, 1,05 g (3 mmol) $W(CO)_6$;

Ausb. 1.01 g (48 %), rote Säulen, Smp. 124°C (Zers.)

$C_{31}H_{22}O_5S_2SnW$ (841,19)

Ber. C 44,26 H 2,64 S 7,62

Gef. C 43,13 H 2,45 S 7,74

Molmasse 842 (FD)

5.3. Pentacarbonyl(methyl-triphenylstannandithiocarboxylat)-chrom (7)

Ansatz: 1,10 g (2,5 mmol) 3a, 0,66 g (3 mmol) $Cr(CO)_6$;

Ausb. 0,62 g (39 %), rotbraune Nadeln, Smp. 85°C (Zers.)

$C_{25}H_{18}CrO_5S_2Sn$ (633,20)

Ber. C 39,92 H 2,87 S 10,13

Gef. C 40,01 H 2,92 S 10,02

5.4. Pentacarbonyl(benzyl-triphenylstannandithiocarboxylat)-chrom (8)

Ansatz: 1,29 g (2,5 mmol) 3b, 0,66 g (3 mmol) $Cr(CO)_6$;
Ausb. 0,57 g (32 %), rotbraune Nadeln, Smp. 108°C (Zers.)

$C_{31}H_{22}CrO_5S_2Sn$ (709,32)

Ber. C 52,49 H 3,13 S 9,04
Gef. C 52,79 H 3,24 S 8,82
Molmasse 710 (FD)

5.5. Pentacarbonyl(triphenylstannyl-triphenylstannandithiocarboxylat)wolfram (9)

Ansatz: 1,38 g (1,25 mmol) 3c, 0,6 g (1,5 mmol) $W(CO)_6$;
Ausb. 0,84 g (61 %), brauner Feststoff, Smp. 134°C (Zers.)

$C_{42}H_{30}O_5S_2Sn_2W$ (1100,05)

Ber. C 45,86 H 2,75 S 5,83
Gef. C 46,94 H 3,21 S 5,01

6. Pentacarbonyl(methyl-(3-triphenylstannyl)propandithiocarboxylat)wolfram (10)

Die Darstellung dieses Komplexes erfolgt nach derselben Methode wie in Abschn. 5. beschrieben. Auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann analog durchgeführt werden, nur

wird zur säulenchromatographischen Reinigung reines THF als Elutionsmittel eingesetzt.

Ansatz: 0,60 g (1,25 mmol) 4, 0,6 g (1,5 mmol) $W(CO)_6$;
Ausb. 0,22 g (22 %), brauner Feststoff, Smp. 49°C (Zers.)

$C_{28}H_{24}O_5S_2SnW$ (807,14)

Ber. C 41,66 H 3,00 S 7,94
Gef. C 42,78 H 3,46 S 5,49

## 7. Röntgenstrukturanalyse

### 7.1. Kristallstruktur von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b)

Summenformel: $C_{26}H_{22}S_2Sn$

Molmasse: 517,27

---

Raumgruppe: triklin, $P\bar{1}$ bei T = -80°C

| | |
|---|---|
| a = 925,0(3) pm | $\alpha$ = 101,02(4)° |
| b = 1003,6(3) pm | $\beta$ = 101,08(4)° |
| c = 1343,8(4) pm | $\gamma$ = 104,92(4)° |

Z = 2

V = $11,42 \cdot 10^6$ $pm^3$

berechnete Dichte: 1,501 $g \cdot cm^{-3}$

Absorptionskoeffizient: $\mu$ = 13,042 $cm^{-1}$

Zahl der gemessenen Reflexe: 5186

Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$: 3843

Beugungswinkelbereich: $\theta$ = 3 - 27°

Zahl der verfeinerten Parameter: 271

Extinktionskoeffizient: $1,666 \cdot 10^{-7}$

R = 0,043; $R_w$ = 0,048

---

7.2. Kristallstruktur von $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph \cdot W(CO)_5$ (6)

Summenformel: $C_{31}H_{22}O_5S_2SnW$

Molmasse: 841,19

---

Raumgruppe: triklin, $P\bar{1}$ bei T = 20°C

a = 1278,0(4) pm  α = 102,43(4)°

b = 1303,4(4) pm  β = 93,18(4)°

c = 1068,1(3) pm  γ = 115,05(4)°

Z = 2

V = $1552,37 \cdot 10^6$ $pm^3$

berechnete Dichte: 1,796 $g \cdot cm^{-3}$

Absorptionskoeffizient: $\mu$ = 47,45 $cm^{-1}$

Zahl der gemessenen Reflexe: 5101

Zahl der unabhängigen Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$: 3766

Beugungswinkelbereich: $\theta$ = 3 - 24°

Zahl der verfeinerten Parameter: 370

Extinktionskoeffizient: $5,542 \cdot 10^{-8}$

R = 0,027; $R_w$ = 0,029

---

# L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S


1) S.F. Xiang, H.W. Chen, C.J. Eyermann, W.L. Jolly, S.P. Smit, K.H. Theopold, R.G. Bergman, W.A. Herrmann und R. Pettit, Organometallics 1, 1200 (1982).

2) W.A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem. 20, 160 (1982).

3) C.E. Sumner,Jr., P.E. Riley, R.E. Davis und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102, 1752 (1980).

4) K.M. Motyl, J.R. Norton, C.K. Schauer und O.P. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 104, 7325 (1982).

5) R.B. King, Inorg. Chem. 2, 531 (1963).

6) L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K.J. Hindson und J.R. Moss, J. Organomet. Chem. 112, 309 (1976).

7) J.R. Moss und L.G. Scott, J. Organomet. Chem. 282, 255 (1985).

8) Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. 105, 1679 (1983).

9) P.K. Monaghan und R.J. Puddephatt, Inorg. Chim. Acta 76, L237 (1983).

10) R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 85, 1922 (1963).

11) a) C.P. Casey, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1220.
b) C.P. Casey und R.L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3554 (1971).

12) N.A. Bailey, P.L. Chell, C.P. Manuel, A. Mukhopadhyay, D. Rogers, H.E. Tabbron und M.J. Winter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 2397.

13) H. Adams, N.A. Bailey und M.J. Winter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 273.

14) a) W. Beck und B. Olgemöller, J. Organomet. Chem. 127, C45 (1977).

b) B. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber. 114, 867 (1981).

15) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. 38b, 1466 (1983).

16) a) M. Gielen und K. Jurkschat, Org. Mass Spectr. 18, 224 (1983).

b) M. Gielen und K. Jurkschat, Bull. Soc. Chim. Belges 91, 803 (1982).

17) Y. Azuma und M. Newcomb, Organometallics 2, 106 (1983).

18) A.J. Leusink und J.G. Noltes, J. Organomet. Chem. 16, 91 (1969).

19) T.J. Karol, J.P. Hutchinson, J.R. Hyde, H.G. Kuivila und J.A. Zubieta, Organometallics 2, 106 (1983).

20) a) M.R. Collier, M.F. Lappert und M.M. Truelock, J. Organomet. Chem. 25, C36 (1970).

b) M.R. Collier, B.M. Kingston und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1498.

21) a) D. Blake, G.E. Coates und J.M. Tate, J. Chem. Soc. 1961, 618.

b) C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, J. Org. Chem. 28, 181 (1963).

22) J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).

23) P.-R. Bolz, Dissertation, Universität Tübingen 1982.

24) P.-R. Bolz, U. Kunze und W. Winter, Angew. Chem. 92, 227 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 220 (1980).

25) U. Kunze, P.-R. Bolz und W. Winter, Chem. Ber. 114, 2744 (1981).

26) a) U. Kunze und P.-R. Bolz, Z. Anorg. Allg. Chem. 498, 41 (1983).

b) U. Kunze und P.-R. Bolz, Z. Anorg. Allg. Chem. 498, 50 (1983).

27) B. Mathiasch und U. Kunze, Inorg. Chim. Acta 75, 209 (1983).

28) R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 202 (1969).

29) T. Hättich und U. Kunze, Angew. Chem. 94, 374 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 364 (1982).

30) U. Kunze und T. Hättich, Chem. Ber. 115, 3665 (1982).

31) U, Kunze und T. Hättich, Chem. Ber. 116, 3071 (1983).

32) U. Kunze, J. Organomet. Chem. 281, 79 (1985).

33) H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti und L. Busetto, J. Organomet. Chem. 272, 73 (1984).

34) L. Busetto, M. Monari, A. Palazzi, V. Albano und F. Demartin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1849.

35) R. Tischer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1983.

36) a) T. Kauffmann, Angew. Chem. 94, 401 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 310 (1982).

b) T. Kauffmann, R. Kriegesmann und A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 900 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 862 (1977).

37) R.B. King und K.C. Hodges, J. Organomet. Chem. 65, 77 (1974).

38) M. Gielen und J. Topart, Bull. Soc. Chim. Belges 80, 655 (1971).

39) W.R. McClellan, H.H. Hoehn, N.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, J. Am. Chem. Soc. 83, 1601 (1961).

40) J.R. Moss, J. Organomet. Chem. 231, 229 (1982).

41) R.P.A. Sneeden und H.H. Zeiss, J. Organomet. Chem. 22, 713 (1970).

42) M. Tamura und K. Kochi, J. Organomet. Chem. 29, 111 (1971).

43) F. Calderazzo und K. Noack, J. Organomet. Chem. 4, 250 (1965).

44) C.P. Casey und P.L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 93, 3554 (1971)

45) N.A. Bailey, P.L. Chell, A. Mukhopadhyay, H.E. Tabbron und M.J. Winter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 215.

46) D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. 11, 233 (1970).

47) U. Kunze und J. Koola, J. Organomet. Chem. 80, 281 (1974).

48) J.P. Quintard und M. Pereyre, Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds 4, 151 (1980).

49) T. Hättich und U. Kunze, Z. Naturforsch. 38b, 655 (1983).

50) L. Busetto, A. Palazzi und M. Monari, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1631.

51) S.W. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, B.F. Hoskins und R.J. Steen, Inorg. Chem. 22, 3700 (1983).

52) a) S. Kato, M. Mizuta und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 55, 121 (1973).

b) S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 76, 215 (1974).

53) E. Jansons, Russ. Chem. Rev. 45, 1035 (1976); Uspekhi Khim. 45, 2020 (1976).

54) J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1982.

55) H. Kriegsmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. 323, 170 (1963).

56) S. Kato, A. Hori, H. Shiotani, M. Mizuta, N. Hayashi und T. Takakuwa, J. Organomet. Chem. 82, 223 (1974).

57) J.J.C. Teixeira-Dias, V.M. Jardim-Baretto, Y. Ozaki, A.C. Storer und P.R. Carey, Can. J. Chem. 60, 174 (1982).

58) L. Verdonck und G.P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. 5, 532 (1966).

59) L. Verdonck , G.P. van der Kelen und Z. Eeckhaut, J. Organomet. Chem. 11, 487 (1968).

60) U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, J. Organomet. Chem. 40, 327 (1972).

61) R.K. Harris und B.E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London 1978.

62) C.D. Schaeffer,Jr. und J.J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. 55, 97 (1973).

63) C. Furlani und M.L. Luciani, Inorg. Chem. 7, 1586 (1968).

64) P.C. Chieh und J. Trotter, J. Chem. Soc. A 1970, 911.

65) G. Adiwidjaja und J. Voß, J. Chem. Res. (M) 1977, 2923.

66) C.P. Huber, Y. Ozaki, D.H. Pliura, A.C. Storer und P.R. Carey, Biochemistry 21, 3109 (1982).

67) J.M. Waters und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 16, 3273 (1977).

68) J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. 92, 601 (1973).

69) S.R. Ramadas, P.S. Srinivasan, J. Ramachandran und V.V.S.K. Sastry, Synthesis 1983, 605.

70) S. Scheithauer und R. Mayer, Thio- and Dithiocarboxylic Acids and their Derivatives, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979.

71) R.D. Rieke und S.E. Bales, J. Am. Chem. Soc. 96, 1775 (1974).

72) a) H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He und B. Spliethoff, Angew. Chem. 95, 749 (1983); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 728 (1983).

b) B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, Chem. Ber. 117, 1378 (1984).

73) K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer und R. Mayer, J. Mol. Struct. 3, 339 (1969).

74) J.-M. Beiner und A. Thuillier, C. R. Acad. Sci., Ser. C 274, 642 (1972).

75) J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).

76) T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. le Marouille, H. le Bozec, D. Grandjean und P.H. Dixneuf, Inorg. Chem. 19, 2976 (1980).

77) M.G. Mason, P.N. Swepston und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 22, 411 (1983).

78) A. Benoit, J.-Y. le Marouille, C. Mahe und H. Patin, J. Organomet. Chem. 218, C67 (1981).

79) W.A. Schenk, D. Rüb und C. Burschka, Angew. Chem. 97, 967 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 971 (1985).

80) G.R. Clark, T.J. Collins, S.M. James und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 125, C23 (1977).

81) H. Fischer und S. Zeuner, Z. Naturforsch. 40b, 954 (1985).

82) R. Mattes, W. Stork und I. Pernoll, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 97 (1974).

83) U. Kunze und R. Merkel, J. Organomet. Chem. 219, 69 (1981).

84) G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York, London 1979.

85) Literaturrecherche mit dem Cambridge Data File, März 1986.

86) V.N. Drozd und O.A. Popova, Tetrahedron Lett. 46, 4491 (1979).

87) V.N. Drozd und O.A. Popova, J. Org. Chem. USSR 16, 1741 (1980); Zh. Org. Khim. 16, 2047 (1980).

88) D.S. Yufit, Yu.T. Struchkov, O.A. Popova und V.N. Drozd, J. Gen. Chem. USSR 52, 153 (1982); Zh. Obshch. Khim. 52, 167 (1982).

89) V.N. Drozd, O.A. Popova, A.S. Vyazgin und L.B. Dmitiev, J. Org. Chem. USSR 19, 750 (1983); Zh. Org. Khim. 19, 847 (1983).

90) G. Levesque und A. Mahjour, Tetrahedron Lett. 21, 2247 (1980).

91) H.G. Kuivila und O.F. Beumel, J. Am. Chem. Soc. 83, 1246 (1961).

92) a) D. Seyferth und S.B. Andrews, J. Organomet. Chem. 30, 151 (1971).

b) R.D. Taylor und J.L. Wardell, J. Organomet. Chem. 77, 311 (1974).

93) a) E.W. Abel und S. Moorhouse, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1706.

b) H. Gilman und J. Eisch. J. Org. Chem. 20, 763 (1955).

94) J.L. Wardell und J.McM. Wigzell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 2321.

95) W. Hieber und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

96) H.E. Podall, J.H. Dumm und H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1968).

97) H.C. Kaufmann, Handbook of Organometallic Compounds, D. van Nostrand Company Inc.; Princeton 1961.

98) R.B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, Academic Press, New York und London, 1965.

99) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, F. Enke Verlag Stuttgart 1981.

100) W. Strohmeier und D. von Hobe, Chem. Ber. 94, 2031 (1961).

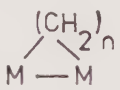
101) W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

102) T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

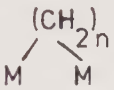
103) J.E. Ellis und E.A. Flom, J. Organomet. Chem. 99, 263 (1975).

# Z U S A M M E N F A S S U N G

Organoverbrückte Übergangsmetallkomplexe sind von großem Interesse für die metallorganische Chemie, da viele Verbindungen als Modelle für katalytische Prozesse dienen können. Bei diesen Komplexen sind zwei Brückenfunktionen möglich, und zwar mit (A) oder ohne (B) Metall-Metallbindung.



(A)

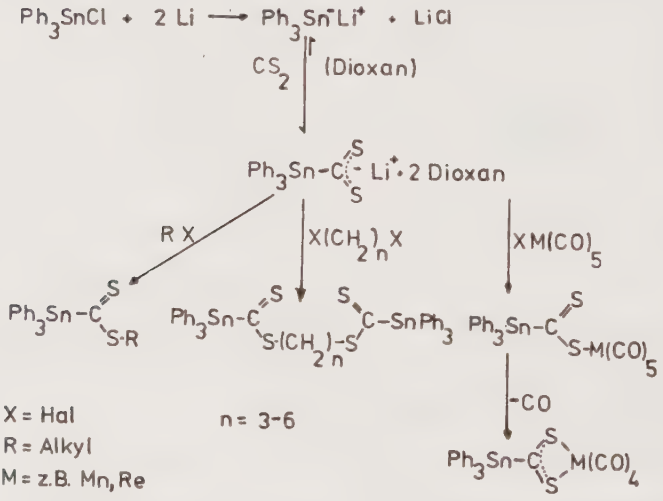


(B)

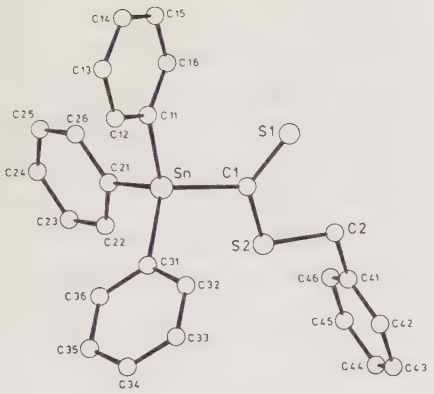
Fast alle bisher synthetisierten Verbindungen des Typs (B) waren Dimetalla-Komplexe eines Elements. Gemischte μ-Alkandiyl-Komplexe, in denen ein schweres Hauptgruppenelement mit dem Übergangsmetall verbunden ist, sind bis jetzt noch nicht bekannt; ein μ-methylenverbrückter Zinn-Eisen-Komplex ist nur unzureichend beschrieben. Es wurden Versuche unternommen, solche organoverbrückten Zinn-Übergangsmetall-Verbindungen auf verschiedenen Wegen darzustellen und zu charakterisieren. Alle diese Umsetzungen führten, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen, nicht zum Ziel.

Deshalb wurden heteroatom-substituierte Brücken gesucht, die einen stabilisierenden Einfluß auf die Komplexe ausüben. Wie schon bekannt ist, läßt sich Triphenylstannyl-lithium an Kohlenstoffdisulfid unter Bildung des Triphenylstannandithiocarboxylat-Anions addieren. Das erhaltene Lithiumsalz ist

als Bis(dioxan)-Addukt isolierbar und kann zu Stannandithioestern alkyliert oder mit Carbonylmetallhalogeniden zu ein- und zweizähnig koordinierten Stannandithiocarboxylat-Komplexen umgesetzt werden.




Die Knüpfung einer Sn-C-Bindung bei der nucleophilen Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid wurde bereits durch die Röntgenstrukturbestimmung des Methylesters 3a abgesichert. Da aufgrund von Fehlordnungsproblemen die genaue Geometrie nicht bestimmt werden konnte, wurde die Strukturbestimmung anhand des Benzylesters $Ph_3SnC(S)SCH_2Ph$ (3b) wiederholt. Das Ergebnis bestätigt die s-cis Konformation der planaren Dithiocarboxylatgruppe mit deutlich unterschiedlichen C-S-Bindungslängen und einem Sn-Cl-Abstand im Bereich von Alkylzinn-Verbindungen.



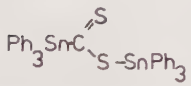

3b

Raumgruppe: triklin, $P\bar{1}$

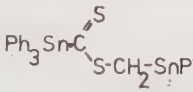
Wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel (°):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sn-C1 | = 218,1; | Sn-C1-S1 | = 122,0 |
| S1-C1 | = 162,9; | Sn-C1-S2 | = 112,3 |
| S2-C1 | = 169,5; | S1-C1-S2 | = 125,7 |
| S2-C2 | = 182,0; | C1-S2-C2 | = 105,9 |
| C2-C41 | = 148,4; | S2-C2-C41 | = 108,2 |

Erstmals gelang die Synthese eines stannylsubstituierten Stannandithioesters, $Ph_3SnC(S)SSnPh_3$ (3c), der formal als $CS_2$-Insertionsprodukt des Hexaphenyldistannans angesehen werden kann, wobei Kohlenstoffdisulfid als $\mu_2$-Brücke fungiert. Der homologe Stannylmethylester $Ph_3SnC(S)SCH_2SnPh_3$ (3d) konnte ebenfalls dargestellt werden.

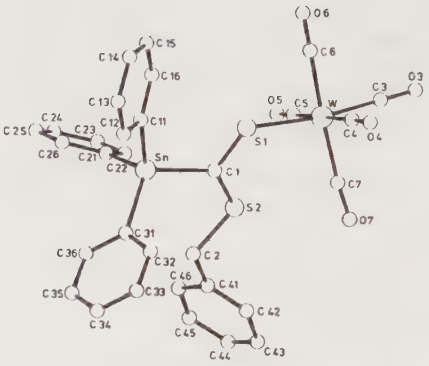



(3c)




(3d)

Stannandithioester reagieren mit ausgewählten, photochemisch aktivierten Metallcarbonylen zu Neutralligand-Komplexen, denen aufgrund spektroskopischer Daten $\eta^1$-Koordination über den Thion-Schwefel zugeschrieben wurde. Dieser Bindungstyp konnte nunmehr durch eine Röntgenstrukturbestimmung des Benzylester-Wolfram-Komplexes 6 bestätigt werden.




6

Raumgruppe: triklin, $P\bar{1}$

Wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel (°):

Sn-C1 = 218,5; Sn-C1-S1 = 115,7

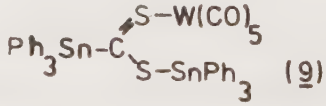
S1-C1 = 163,8; Sn-C1-S2 = 124,1

S2-C1 = 170,8; S1-C1-S2 = 119,6

W-S1 = 250,2; C1-S2-C2 = 105,9

S2-C2 = 181,9; W-S1-C1 = 118,9

Die Molekülparameter des Liganden verändern sich in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls nur wenig. Überraschend ist der Wechsel der Ligandenkonformation von s-cis nach s-trans, der zu einer beträchtlichen sterischen Hinderung der Benzyl- und der benachbarten Phenylgruppe mit entsprechender Verzerrung der tetraedrischen Geometrie am Zinn führt.
Vom Stannandithioester 3c ausgehend konnte erstmals ein $\mu_3$-verbrückter Komplex 9 erhalten werden.




(9)

Homologe der Stannandithioester, $Ph_3Sn(CH_2)_nC(S)SR$, waren bisher unbekannt. Während Stannylmethandithiocarbonsäureester (n = 1) nicht zugänglich sind, läßt sich als erster Vertreter der Methylester der Triphenylstannylpropandithiocarbonsäure (4, n = 3) gewinnen. Die neue Verbindung wurde analytisch und spektroskopisch abgesichert und mit Hexacarbonylwolfram zum Dithioester-Komplex 10 umgesetzt.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -
F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier - M. Hanack -
V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack - P. Krauß -
D. Krug - H. Krüger - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz -
H. Mauser - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann -
G. Pausewang - A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel -
F.F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle - H. Suhr -
W. Voelter - W. Zeil

# L E B E N S L A U F

Reinhard Tischer

| | |
|---|---|
| 5. Mai 1954 | geboren in Blaubeuren, Alb-Donau-Kreis<br>Eltern: Johann Tischer, Schichtmeister<br>Helene Tischer, geb. Siller |
| 20.10.1978 | Heirat mit Monika, geb. Göckeler |
| 20.09.1984 | Geburt des Sohnes Thomas |
| 1961 - 1965 | Grundschule Blaubeuren |
| 1965 - 1973 | Gymnasium Blaubeuren, Reifezeugnis vom 4.6.73 |
| Okt. 73 - Dez. 74 | Wehrdienst in Dornstadt |
| 1975 - 1983 | Studium der Chemie an der Universität Tübingen |
| August 1979 | Diplom-Vorexamen |
| Juni 1982 | Diplom-Hauptexamen |
| August 1982-<br>März 1983 | Diplomarbeit: "Versuche zur nucleophilen Addition von (Triphenylstannyl)methyllithium und Darstellung von Stannylmethyl-Übergangsmetallkomplexen" |
| April 1983 -<br>März 1986 | Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Zur Kenntnis 1,n-alkandiylverbrückter Zinn-Übergangsmetall-Komplexe. Darstellung und Koordination neuer Stannandithiocarbonsäureester" |
| April 1983 -<br>März 1986 | Wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im Anorganischen Grundpraktikum (Lehramt) bzw. Anorganisch-Quantitativen Praktikum |

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69